FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

132. BAND

DRITTES HEFT

MIT 2 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
1951

Z.anal. Chem.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"**

erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden von etwa 30—40 Bogen vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DMark 68.—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie. Arbeiten, die an anderer Stelle in deutscher Sprache veröffentlicht werden, können nicht zum Abdruck gelangen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DMark 32.— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 4 05 35

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 24 40

Berlin-Charlottenburg 2, Jebensstraße 1
Fernsprecher 32 20 70

Vertriebsvertretung im Ausland:

Lange, Maxwell & Springer Ltd., 41—45 Neal Street, London W. C. 2

Band 132 **Inhaltsverzeichnis.** Heft 3

Originalabhandlungen.

Seite

Haupt, G., und **A. Olbrich,** Die Bestimmung von Blei und Thallium im Cadmiummetall hoher Reinheit 161

Norwitz, George, Elektrolytische Bestimmung von kleinen Mengen Blei als Bleidioxyd 165

Norwitz, George, Elektrolytische Bestimmung des Eisens 168

Flaschka, H., und **H. Zavagyl,** Über die Titration von Eisen mit Ascorbinsäure und deren Anwendung bei der Bestimmung von Eisen und Aluminium 170

Zinneke, Fritz, Eine automatische maßanalytische Mikrobestimmung des Schwefels in organischen Verbindungen. Mit 2 Textabbildungen . . 175

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Seite

Bestimmung von Hydroxylgruppen (F. H. H. Valentin) 185

Mikroacetylbestimmungen (G. Kainz) 186

Bestimmung von Carbonylgruppen (H. Lieb und W. Schöniger) 186

Mikrochemischer Nachweis von Aldehyden und Ketonen (R. Opfer-Schaum; L. Kofler und R. Wannenmacher) 187

Methoden zur Bestimmung der funktionellen Gruppen (Ph. J. Elving; S. Siggia; N. D. Coggeshall; L. Lykken; I. B. Genung; N. R. Trenner) . 187

Mikroanalytische Bestimmung funktioneller Gruppen (H. Lieb und W. Schöniger; T. Higuchi, C. J. Lintner und R. H. Schleif) 188

Bestimmung von Acetylenverbindungen (I. Marszak und M. Koulkes) . . 189

Mikromethode für die Bestimmung von Pentosen durch photoelektrische Spektrophotometrie (S. Dunstan und A. E. Gillam) 190

Methylchlorid (H. Guerin; M. C. Fuqua) 190

Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Chloroform und Bromoform (J. G. Hanna und S. Siggia) 190

Bestimmung von Glycerin (L. Habicht) 191

Nachweis von Glykolen in Glycerin (E. Kröller; R. Neu) 191

Amperometrische Titration von Mischungen primärer und tertiärer Mercaptane (I. M. Kolthoff und W. E. Harris; N. Strafford, F. R. Cropper und A. Hamer) 192

Bestimmung von Senfgas (C. B. Allsopp) 193

Bestimmung von Äthylalkohol in Äthyläther (J. Lamond) 193

Permanganometrische Bestimmung von Formaldehyd und Ameisensäure (A. S. Molotkowa und W. K. Solotuchin) 194

Trennung normaler gesättigter Fettsäuren (R. T. Holmann und L. Hagdahl) 194

Mikrobestimmung ungesättigter Fettsäuren durch Alkali-Isomerisation (L. C. Berk, N. Kretchmer, R. T. Holman und G. O. Burr) 194

Rasche Analyse von organischen Salzen (R. H. Robinson und R. P. Tansey) 195

Colorimetrisches Bestimmungsverfahren langkettiger Alkylsulfate (F. Karush und M. Sonenberg) 195

Titrimetrische Bestimmung von Natriumalkylsulfaten (Th. Hekker und A. W. M. Schets) 196

Bestimmung von Phosphatid-Phosphor (J. M. Beveridge und S. E. Johnson; D. F. Boltz und M. G. Mellon) 196

Titration organischer Basen (J. S. Fritz) 197

Seite

Mikrountersuchung von Hydrochloriden, Hydrobromiden und Jodmethylaten organischer Basen (G. Kainz und M. Pöhm) 197

Bestimmung von Monomethylol- und Dimethylolharnstoff (L. H. Donally) 198

Ermittlung kleiner Mengen von Tetrahydrofurfurylalkohol (J. Haslam und L. H. Ruddle) 198

Verunreinigungen in aromatischen Kohlenwasserstoffen (H. E. Morris, W. H. Lane und R. B. Stiles) 198

Schnelle colorimetrische Bestimmung von Phenol (R. W. Martin; E. J. Eisenstaedt) 199

Farbreaktion auf Phenoläther und ihre Derivate (K. Visweswara Rao und T. S. Seshadri) 200

Bestimmung von o-Phenylphenol oder o-tert.-Butylphenol (H. H. Willard und A. L. Wooten; C. V. Bordeianu) 201

Methode zur Bestimmung von Resorcin (H. H. Willard und A. L. Wooten) 201

Bestimmung von Naphthalin und seinen Monomethylderivaten (N. D. Coggeshall und A. S. Glessner jr.) 201

Spektrophotometrische Bestimmung von Uracil, Thiouracil (W. L. Holt und L. N. Mattson; J. M. Dille und T. Koppanyi) 202

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Fluorescenzmikroskopie als ein Hilfsmittel bei der Lebensmittel- und Arzneimitteluntersuchung (J. King und R. E. Weston) 203

Colorimetrische Bestimmung von Aldehyd (L. Gorfinkel und G. S. Skelton) 203

Bestimmung der Milchsäure im Wein (H. Krause) 204

Bestimmung der flüchtigen Säure in Branntwein (W. Biedermann) 204

Bestimmung des Schmelzpunktes in Nahrungsmitteln (M. Th. François und M. Régent; P. Woog, J. Givaudon, R. Sigwalt und J. Lienhart) 205

Bestimmung von Fett, Lactose und Eiweiß in Butter (J. Terrier) 205

Neue empfindliche Methode zur Bestimmung von Peroxyden in Fetten und Fettsäuren (S. Hartmann und J. Glavind) 206

Bestimmung des Fettgehaltes fertiger Speisen (G. M. Egiazarov) 206

Bestimmung von Pferdefett (R. A. Dalley) 206

Bestimmungsverfahren des Unverseifbaren in Fettproben von weniger als 1 mg (S. Kvorning) 207

Farbtest für Fructose (R. K. Maurmeyer, E. M. Livingston und H. Zahnd) 207

Bestimmung von Fructose in Gärungsflüssigkeiten (D. S. J. Gray; J. H. Roe) 208

Schema für die qualitative Analyse eines Gemisches der häufig vorkommenden Zuckerarten (T. H. Whitehead und W. C. Bradbury) 208

Methode zur colorimetrischen Bestimmung reduzierender Zucker (A. M. Mattson und C. O. Jensen; R. Kuhn und D. Jerchel; Quisumbing und Thomas) 209

Seite

Identifizierung der Zuckerarten (W. R. Fearon und J. A. Drum; J. H. Foulger) 210

Halbmikrobestimmung von Lactose allein und in Gegenwart anderer Zucker (F. H. Malpress und A. B. Morrison) 211

Bestimmung des Gehaltes an Mark in frischen und getrockneten Zuckerrüben (Th. J. Mitchell) 211

Nachweis von Stärkesirup in Marmeladen (H. Serger und A. Stumpf) . . 211

Untersuchung von diätischen Nährmitteln (H. Hadorn und R. Jungkunz; H. Riffart und H. Keller) 212

Untersuchungsmethoden für Malzextrakte (O. Wyler) 213

Bestimmung von Persulfat in Mehl und Teig (M. E. Auerbach, H. Wm. Eckert und E. Angell) 214

Methode zur Bestimmung der vergärbaren Substanz in Getreidekörnern (R. T. Wisthoff und R. J. Allgeier; J. A. Lane und L. Eynon; O. S. Rask) 214

Fehlerquellen bei der Bestimmung des Gefrierpunktes der Milch (R. W. Sutton, J. Markland, A. Barraclough und W. B. Chapman) 215

Fettbestimmung in Milch und Milchprodukten (J. J. Cvang und P. M. Litvinenko) 215

Maßanalytische Bestimmung von Chloriden in mit Bichromat versetzten Milchen (M. Péronnet) 216

Natriumbestimmung in Käse (F. Th. von Voorst) 216

Bestimmung von Fremdbestandteilen in Käse (F. Kägi) 216

Schnellfettbestimmung zur Betriebskontrolle von Kakaoerzeugnissen (F. X. Kobe) 217

Bestimmung des Gesamtfettes sowie Bestimmung und Berechnung des Milchfettes in Milchschokoladen (H. Hadorn und R. Jundkunz) 218

Bestimmung des Coffeins in Kaffee-Extrakten (H. Hadorn und R. Jungkunz) 219

Bestimmung der Tomatentrockenmasse in Tomatenerzeugnissen (F. G. Stock) 220

Bestimmung des Eisengehaltes in Mayonnaisen (C. G. Daubney und G. E. W. Sexton) 220

Prüfungen von Lebensmitteln auf Verdickungsmittel, insbesondere von Fleischerzeugnissen auf Johannisbrotkernmehl (O. Wyler) 221

Mohlersche Reaktion auf Benzoesäure (L. Rosenthaler und L. Capuano) . 222

Neue Schnellmethode zur Rohfaserbestimmung (G. Hampel) 222

Bestimmung der Rohfaser (S. Nordfeldt, O. Svanberg und O. Claesson) . 222

Bestimmung von Chitin und Chitinstickstoff (M. M. Black und H. M. Schwartz) 223

Vitamine (P. B. Müller; A. E. Sobel und A. A. Rosenberg; O. R. Braekkan; A. E. Sobel und H. Werbin; D. Verhagen und R. W. Parent; R. A. Morton und A. L. Stubbs; W. A. McGillivray; G. Herrnring und U. Wilbrand; M. L. Cooley und R. C. Koehn; D. Franklin, F. B. Lyons und T. S. Wheeler; C. W. Ballard und E. J. Ballard; M. E. Auerbach; H. Roth; G. Man-

Seite

nelli; J. T. Woods und M. G. Mellon; E. Vonesch und Remezzano; F. E. Huelin; Th. Sabalitschka und I. Marggraf; W. K. Schwarze und E. Günther; D. M. Coulson, W. R. Crowell und S. L. Frieß; F. E. Huelin) . . . 223

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Bestimmung einzelner Elemente in biologischem Material (N. I. Joukovsky und A. Lowenthal; J. N. Cumings; N. Hallman und V. Leppänen; I. W. Bery, D. G. Chappell und R. B. Barnes; Ch. E. Bills, F. G. McDonald, W. Niedermeier und M. C. Schwartz; J. H. P. Jonxis; M. F. Murnaghan; E. J. Conway; H. Schäfer; H. Wolff; H. C. Dudley; H. Gohr und O. Scholl. B. Norberg; J. J. Custer und S. Natelson; F. Lachiver und J. Leloup. 233

Verhalten von Tryptophan in freier und Peptidbindungsform (J. R. Spies und D. C. Chambers) 239

Redaktion abgeschlossen am 19. Februar 1951.

Aus dem Hauptlaboratorium der Unterharzer Berg- und Hüttenwerke in Oker.

Die Bestimmung von Blei und Thallium im Cadmiummetall hoher Reinheit.

Von

G. HÄUPT und A. OLBRICH.

(Eingegangen am 20. November 1950.)

Die Qualitätsanforderungen an Metalle werden dauernd gesteigert, um der Forderung der Technik gerecht zu werden, durch reinste Metalle Effekte zu erhalten, die sonst nicht möglich sind. Hierbei sei an elektrische Zellen und ähnliche Geräte ebenso gedacht wie an die Anforderungen, die die technologische Weiterverarbeitung bedingt.

Das Handelscadmium hat heute ungefähr folgende Verunreinigungen:

Pb	0,0118 %
Cu	0,0008 %
Tl	0,00078 %
Zn	< 0,0005 %
As	< 0,0005 %
Fe	< 0,00032 %.

Das bedeutet eine Reinheit von 99,99% Cd (99,9853%).

Die qualitative Spurensuche ist spektrographisch leicht möglich. Sollen aber die Spurenelemente laufend quantitativ erfaßt werden, so werden bestimmte Eichproben erforderlich. Daher ist es wichtig, genügend genaue und schnelle Bestimmungen zur Kontrolle solcher Eichproben zu kennen.

Sobald es sich um sehr kleine Thalliummengen handelt, versagen eine Reihe von Vorschriften bzw. benötigen betrieblich unverantwortlich lange Fällungszeiten.

Zweifellos ist die Bestimmung des Thalliums als Thalliumjodid eine sehr empfindliche Reaktion. Sie wurde daher auf ihre Eignung zur Spurenerfassung überprüft. Jeweils 20 g Cadmiummetall, dessen Thalliumgehalte nach vielfachen Analysenergebnissen 0,001%, 0,006%, 0,013% betrugen, wurden nach der entsprechenden Vorschrift im Band „Schiedsverfahren“ [1] vorbereitet. Noch nach 72 Std waren keine Fällungen zu beobachten. Auch ein Parallelversuch mit reinem Cadmiumsulfat und Zusatz von 0,5 mg, 1 mg und 2 mg Thallium verlief negativ. Selbst die von R. BERG und E. S. FAHRENKAMP [2] beschriebene Methode mit Thionalid erwies sich zur quantitativen Erfassung von Spuren nicht geeignet.

Recht gute Ergebnisse bringt allerdings die Methode nach Blumenthal [3], wenn man die am Antimon durchgeführten Reaktionen auf Thallium anwendet. Die Fällung benötigt auch hier erhebliche Zeit. Es wird deshalb im folgenden eine Methode zur schnellen und genügend genauen Analyse von Thallium- und Bleispuren angegeben.

A. Bestimmung von Blei.

In dem Band „Schiedsverfahren" [1] sind die Untersuchungsmethoden für die Verunreinigungen im Handelscadmium beschrieben. Es wird dort empfohlen, das Blei elektrolytisch abzuscheiden und das anodisch abgeschiedene Bleidioxyd nach dem Trocknen bei 180° zu wägen. Es wurde hier aber beobachtet, daß sich bei Vorhandensein von Thallium auch dieses auf der gleichen Elektrode abscheidet. Der Elektrodenbelag ist ebenfalls matt und dunkelbraun und sieht dem anodischen Bleidioxydniederschlag täuschend ähnlich. Die Gefahr einer zu hohen Auswaage ist daher gegeben.

Tab. 1 zeigt Versuche zum Beweis der gemeinsamen anodischen Abscheidung von Blei und Thallium.

Das verwendete Cadmium war durch Zementation hergestellt und wies folgende chemische Zusammensetzung auf:

Cd	94,0 %
Zn	3,5 %
Tl	0,95 %
Pb	0,18 %
Cu	0,05 %
	98,68 %.

Der Rest bestand teils aus Säureunlöslichem, teils aus organischen Verunreinigungen.

Tabelle 1.

A	B	C	D	E	F	G	H
Vol % HNO_3 bei Elektrolyse	Einwaage	Auswaage $PbO_2 + Tl_2O_3$	Tl_2O_3 nach *	Bleiwert aus C in	Bleiwert aus Analyse**	Bleiwert aus C nach Abzug des Thalliums	Fehler in
	g	mg	mg	%	%	%	%
7	5	11,8	2,1	0,225	0,18	0,168 (0,17)	
		12,6	2,4	0,218	0,18	0,176 (0,18)	+ 24
		13,1	2,8	0,227	0,18	0,178 (0,18)	
		11,2	1,6	0,194	0,18	0,166 (0,17)	
10	5	12,6	1,8	0,217	0,18	0,186 (0,19)	+ 18
		13,0	2,1	0,225	0,18	0,190 (0,19)	

* Der Thalliumwert wurde folgendermaßen erhalten: Der unter C genannte Niederschlag von Blei und Thallium wurde in Salpetersäure abgelöst, mit Schwefelsäure abgeraucht, abfiltriert und im Filtrat das Thallium polarographisch bestimmt.

** Die Analyse erfolgte durch Polarographie der Bleimengen, die durch Eisenfällung in ammoniakalischer Lösung mit dem Eisen adsorptiv gefällt wurden[4].

Von diesem Cadmium wurden 5 g eingewogen, mit 50 ml Salpetersäure (1,2) behandelt und dann mit 50 ml Salpetersäure (1,4) völlig gelöst. Nach dem Verkochen der Stickoxyde wurde auf 200 ml mit heißem Wasser verdünnt und bei 1 Amp. elektrolysiert. Die Anode wurde dann bei 180° getrocknet und gewogen.

Aus Tab. 1, Spalten C und D, erkennt man, wie die Thalliumabscheidungen die Werte bei der anodischen Bleielektrolyse erhöhen. Verwendete man zur Elektrolyse eine Salpetersäurelösung, die stärker als 10 vol%ig war, so wurden die Blei- und Thalliumwerte zu niedrig. Bei 15 vol%iger Lösung sanken die Werte in Spalte C auf 9 mg, bei 20 vol%iger Lösung auf 6 mg ab. Die besten Werte wurden in Elektrolyten erreicht, die 10 vol%ig salpetersauer waren.

Man erkennt aus den ersten 6 Versuchen, daß in jedem Falle Blei und Thallium zusammen abgeschieden werden. Aus diesem Grunde eignet sich bei Anwesenheit von Thallium die elektrolytische Abscheidung nicht zur Bestimmung von Blei als Spurenmetall im Cadmium. Blei kann man dagegen sehr gut nach der polarographischen Methode von Krössin und Wagner [4] bestimmen.

B. Bestimmung von Thallium.

Ganz anders liegen die Verhältnisse bei Thallium. Hier ist die elektrolytische Abscheidung gerade beim Auftreten von Spuren sehr günstig. Es wurde eine Versuchsreihe angesetzt, die beweisen soll, daß die Abscheidung für betriebliche Analysen genau genug ist.

Zu je 20 g Cadmiumsulfat (Merck p. a.) wurden steigende Mengen (0,5—5,0 mg) Thallium zugesetzt und die so hergestellten Proben solange mit Ammoniak versetzt, bis alles Cadmiumhydroxyd wieder in Lösung gegangen war.

In dieser Lösung wurde nun mit 0,2—0,4 Amp und 2 V elektrolysiert. In jedem Falle schied sich das Thallium an der Anode mit gut haftendem braunem, rotviolett schimmerndem Niederschlag ab. Dieser Niederschlag wurde mit Salpetersäure abgelöst und mit Schwefelsäure abgeraucht, um die gleichen Handhabungen durchzuführen, als wenn Blei vorhanden wäre.

Zu dem nun als Sulfat vorliegenden Thallium wurde ein Tropfen Wasserstoffperoxyd zugesetzt, um alles Thallium einheitlich in einer Wertigkeit zu haben. Nach dem Verkochen des überschüssigen Sauerstoffs kühlte man ab, füllte auf 100 ml auf, entnahm 5 ml, leitete einige Minuten Wasserstoff durch und polarographierte nach Zugabe von 5 ml Grundlösung.

Aus Tab. 2 (S. 164) erkennt man, daß die für Thallium erhaltenen Werte mit den eingewogenen Mengen gut übereinstimmen. Die Fehler betragen im Durchschnitt etwa $\pm$ 3%.

Bei Vorhandensein von Kupfer muß man allerdings Anode und Kathode zusammen mit Salpetersäure (1:1) heiß ablösen und die Lösung mit Schwefelsäure abrauchen. Der Rückstand wird dann 5 vol%ig schwefelsauer gemacht und das Kupfer mit Schwefelwasserstoff gefällt. Nach Abfiltrieren der Sulfide wird in dem Filtrat das Thallium polarographisch nach der oben erwähnten Methode bestimmt.

Tabelle 2.

Lfd. Nr.	Einwaage $CdSO_4$ g	zugesetzt Tl mg	entspricht Tl im $CdSO_4$ %	durch Polarographie gefundenes Tl in %	Fehler
1	20	0,5	0,0025	0,00258	+ 0,00008 = + 3 %
2	20	1,0	0,0050	0,00476	— 0,00024 = — 5 %
3	20	1,5	0,0075	0,0073	— 0,00020 = — 3 %
4	20	2,0	0,0100	0,0099	— 0,0001 = — 1 %
5	20	2,5	0,0125	0,0129	+ 0,0004 = + 3 %
6	20	3,0	0,0150	0,0160	+ 0,0010 = + 6 %
7	20	3,5	0,0175	0,0180	+ 0,0005 = + 3 %
8	20	4,0	0,0200	0,0196	— 0,00004 = — 2 %
9	20	4,5	0,0225	0,0222	— 0,0003 = — 1,5 %
10	20	5,0	0,0250	0,0240	— 0,0010 = — 4,0 %

Zusammenfassung.

Es wird an Versuchen gezeigt, daß die anodische Bleibestimmung in Anwesenheit von Thallium zu hohe Werte liefert, weil Thallium sich ebenfalls anodisch abscheidet. Bleispuren im Cadmiummetall lassen sich daher nicht durch anodische Abscheidung einwandfrei erfassen. Es wird die bekannte Adsorptionsfällung mit Eisenhydroxyd und anschließende polarographische Bestimmung empfohlen [4].

Thallium scheidet sich aus ammoniakalischer Lösung quantitativ mit Spuren von Blei auf der Anode ab. Blei und eventuell vorhandenes Kupfer lassen sich leicht abtrennen, im Restfiltrat wird Thallium polarographisch bestimmt.

Das angegebene Verfahren hat sich bei der Erstellung spektrographischer Eichproben bestens bewährt

Literatur.

[1] Analyse der Metalle, 1. Band „Schiedsverfahren", Seite 112ff. Springer-Verlag 1949. — [2] Berg, R., und E. S. Fahrenkamp: Diese Z. **109**, 309ff. (1937). — [3] Blumenthal, H.: Diese Z. **74**, 33 (1928). — [4] Krössin und Wagner: Metall u. Erz **38**, 199 (1941).

Dr. G. Haupt, Bad Harzburg, Sonnenweg 7.

Aus dem Laboratorium von George Norwitz, Philadelphia 32, Pa.

Elektrolytische Bestimmung von kleinen Mengen Blei als Bleidioxyd.

Von

George Norwitz.

(Eingegangen am 27. Oktober 1950.)

Nach Erfahrung des Autors sind die bekannten Methoden zur Bestimmung von kleinen Mengen Blei (weniger als 2 mg) als Bleidioxyd nicht ganz zufriedenstellend. Deshalb wurden die verschiedenen Faktoren, welche die Abscheidung von kleinen Mengen Bleidioxyd beeinflussen, eingehend untersucht. Auf Grund der Ergebnisse kann eine verbesserte Methode vorgeschlagen werden.

Untersuchung der verschiedenen Abscheidungsbedingungen.

Größe der Platinanode. Silverman [5] empfiehlt, zur Abscheidung kleiner Mengen Blei große Netzanoden zu benutzen. Nach Angabe der American Society for Testing Materials [1] sind sowohl Spiralen als auch mittelgroße Netzzylinder geeignet. Meine Versuche zeigten, daß man bei der Bestimmung kleiner Mengen Bleidioxyd mit Platindrahtspiralen die besten Ergebnisse erhält. Ein Grund dafür ist das viel kleinere Gewicht der Spiralanoden gegenüber den Netzanoden. Offenbar ist beim Wägen von kleinen Niederschlägen größere Genauigkeit zu erreichen, wenn das Gewicht der Elektrode klein ist.

Zufügen von Kupfersalzen. Der Verfasser stimmt Luckow [2], Wichman und Clifford [6] und Silverman [5] zu, daß der Zusatz von Kupfernitrat nützlich ist. Die Abscheidung des Kupfers an der Kathode verhindert ein Niederschlagen des Bleis als Metall auf dieser Elektrode.

Salpetersäure-Konzentration. Der Verfasser bestätigt die Befunde von Wichman, Clifford [6] und Silverman [5], daß bei kleinen Mengen Blei bessere Resultate erzielt werden, wenn nur eine kleine Konzentration von Salpetersäure vorhanden ist (ungefähr 2% konzentrierte Säure).

Beseitigung der salpetrigen Säure. Die Notwendigkeit, jegliche salpetrige Säure aus der Lösung zu entfernen, ist von Clifford [6], Kolthoff und Sandell [3] sowie Silverman [5] betont worden. Der schädliche Einfluß der salpetrigen Säure beruht auf ihrer lösenden Wirkung gegenüber Bleidioxyd. Wenn auch nur die Möglichkeit des Vorhandenseins von salpetriger Säure besteht (z. B. wenn die Salpetersäure dem Licht ausgesetzt war), soll man die Lösung einige Minuten lang kräftig kochen.

Zusatz von Ammoniumnitrat. Nach SILVERMAN [5] soll die Anwesenheit von mehreren Gramm Ammoniumnitrat für die Abscheidung kleiner Bleidioxydmengen nützlich sein. Demgegenüber konnte der Verfasser keinerlei günstige Wirkung von Ammoniumnitrat feststellen. Große Mengen Ammoniumnitrat (10 oder 15 g) können die Abscheidung von sehr kleinen Bleimengen (0,5 mg) als Dioxyd vollkommen verhindern. Die Störung durch Ammoniumnitrat ist wahrscheinlich auf die teilweise Reduktion des Nitrats zu Nitrit während der Elektrolyse zurückzuführen.

Einfluß einer sehr geringen Menge von Chlorwasserstoffsäure. SCHERRER, BELL und MOGERMAN [4] stellten fest, daß sehr geringe Mengen Chlorwasserstoffsäure die Kupferabscheidung verbessern. Der Autor beobachtete, daß der Zusatz einer sehr geringen Menge von Chlorwasserstoffsäure auch die Abscheidung von Bleidioxyd günstig beeinflußt. Wahrscheinlich verhindert die Chlorwasserstoffsäure das Entstehen von salpetriger Säure während der Elektrolyse (Beobachtung von W. L. MILLER).

Temperatur während der Elektrolyse. Nach SILVERMAN [5] ist es vorteilhaft, die Elektrolyse bei Zimmertemperatur durchzuführen. Elektrolyse einer heißen Lösung kann zur Bildung von salpetriger Säure führen.

Rühren der Lösung während der Elektrolyse erfolgt am besten durch Einleiten von Luft. Die günstige Wirkung ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die Luft die Oxyde des Stickstoffs aus der Lösung treibt.

Stärke des Stroms. Der Verfasser stellte fest, daß eine ziemlich hohe Stromstärke (2 Ampere) notwendig ist, um sehr kleine Mengen Blei (0,5 mg) sicher abzuscheiden.

Dauer der Elektrolyse. Nach Beobachtungen des Verfassers werden 2 mg Blei in 10 min quantitativ abgeschieden, während es sonderbarerweise beinahe $\frac{1}{2}$ Std dauerte, um 0,5 mg Blei niederzuschlagen. Um sicher zu gehen, sollte man daher wenigstens $\frac{1}{2}$ Std lang elektrolysieren.

Trocknen des Niederschlages. Für weniger als 2 mg Blei wird dasselbe Resultat erzielt, wenn der Bleidioxyd-Niederschlag 10 min lang bei 110° C oder 1 Std lang bei 250° C getrocknet wird.

Abkühlen der Elektroden vor dem Wägen. Laboranten begehen oft den Fehler, daß sie die Platinelektroden sofort nach dem Herausnehmen aus dem Trockenschrank wägen. Um zuverlässige Resultate zu erhalten, ist es aber notwendig, die Elektroden wenigstens 5 min lang abkühlen zu lassen.

Tarieren der Elektroden. Die Anoden werden während der Elektrolyse ziemlich angegriffen. Daher ist es unbedingt notwendig, die Elektroden nach der Elektrolyse, und nicht vorher, zu tarieren.

Umrechnungsfaktor. Wenn weniger als 2 mg Blei elektrolysiert werden, ist es augenscheinlich unwichtig, ob der theoretische Faktor 0,866 oder der praktische Faktor 0,864 benutzt wird.

Störungen. Es ist verschiedentlich festgestellt worden [2, 3], daß Mangan, Wismut, Antimon, Silber und Zinn den Bleidioxydniederschlag verunreinigen können, und daß Phosphat, Quecksilber, Arsen, Selen und ein Chloridüberschuß die Abscheidung von Bleidioxyd verhindern können. Die Störung durch Nitrit ist schon oben angeführt worden. Der Verfasser fand, daß 0,2 ml Schwefelsäure oder 0,2 ml Flußsäure die Abscheidung von kleinen Bleimengen (0,5 mg) als Dioxyd vollkommen verhindern können. Dieselbe Menge Schwefelsäure oder Flußsäure hat keinen Einfluß auf die Elektrolyse von 0,01 g Blei.

Vorschlag einer Arbeitsmethode. Die zu untersuchende Bleilösung soll 3—5 ml Salpetersäure und keine andere Säure enthalten. Man füge der Lösung 20 ml einer Kupfernitratlösung hinzu, welche durch Auflösen von 11,6 g $Cu(NO_3)_2 \cdot 5\,H_2O$ in 500 ml Wasser hergestellt wurde. 10 ml dieser Lösung enthalten 0,1 g Kupfer. Wenn ein Zweifel besteht, ob salpetrige Säure vorhanden ist, erhitze man die Lösung und koche einige Minuten lang kräftig. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur verdünne man mit Wasser auf 190 ml, füge einen Tropfen 0,1 n Chlorwasserstoffsäure hinzu und elektrolysiere unter Rühren mit 2 Amp./dm² 30 min lang unter Benutzung von Platinspiralanoden und Platinnetzkathoden. Man entferne schnell das Becherglas mit der elektrolysierten Lösung und ersetze es sogleich durch ein Becherglas mit Wasser, das einige Male auf und ab bewegt wird. Man tauche die Anode hierauf in Alkohol, trockne 10 min lang bei 110° C und wäge nach 5 min oder länger dauerndem Abkühlen. Der Niederschlag wird hierauf in Salpetersäure (1 : 1) bei Gegenwart von Wasserstoffperoxyd gelöst, die Elektrode wird in Wasser und Alkohol getaucht, einige Minuten bei 110° C getrocknet und nach dem Abkühlen gewogen. Der Gewichtsunterschied ergibt PbO_2.

Es ergaben sich folgende Resultate:

Angewandt	2,0	1,0	0,5	mg Blei
Gefunden	2,0, 2,1, 2,1	1,0, 1,1, 1,0	0,5, 0,4, 0,5	mg Blei

Literatur.

[1] American Society for Testing Materials, „A.S.T.M. Methods of Chemical Analysis of Metals", S. 13. Philadelphia, Pa., 1946. — [2] Classen, A.: Quantitative Analysis by Electrolysis, S. 111. New York: John Wiley and Sons 1913. — [3] Kolthoff, I. M., and E. B. Sandell: Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, S. 700. New York: MacMillan Co. 1946. — [4] Scherrer, J. A., R. K. Bell and W. D. Mogerman: J. Research Nat. Bur. Standards **22**, 697 (1939). — [5] Silverman, L.: Analytic. Chemistry **20**, 906 (1948). — [6] Wichman, H. J., and P. A. Clifford: J. Assoc. Off. Agr. Chem. **17**, 123 (1934).

George Norwitz, 3353 Ridge Avenue, Philadelphia 32, Pa., USA.

Aus dem Laboratorium von George Norwitz, Philadelphia 32, Pa.

Elektrolytische Bestimmung des Eisens.

Von

George Norwitz.

(Eingegangen am 27. Oktober 1950.)

Die Methoden, welche für die elektrolytische Feststellung des Eisens vorgeschlagen worden sind, sind nicht ganz zufriedenstellend. Die klassische Oxalatmethode liefert wegen Abscheidung von Kohlenstoff im Eisenniederschlag meist zu hohe Resultate [3]. Bei der Ammonium-Carbonat-Phosphatmethode von Moore [4] dauert die Abscheidung von 0,2 g Eisen 5 Std [2]. Die ammoniakalische Carbonat-Phosphatmethode von Armistead [1] ist umständlich, da allein für die Vorbereitung der vorgeschriebenen ammoniakalischen Ammoniumcarbonat-Lösung mehrere Stunden notwendig sind.

Im folgenden wird eine sehr leicht auszuführende und trotzdem genaue Methode zur elektrolytischen Bestimmung des Eisens vorgeschlagen. Die Methode besteht darin, die Chlorwasserstoffsäure und Phosphorsäure enthaltende Eisen (III)-Lösung mit einem Ammoniumhydroxydüberschuß zu versetzen und dann zu elektrolysieren.

Arbeitsvorschrift. Die zu untersuchende Lösung soll bis zu 0,25 g Eisen als Eisen(III)-chlorid oder -sulfat enthalten. Liegt das Eisen zweiwertig vor, so oxydiert man mit Wasserstoffperoxyd und zerstört dessen Überschuß durch Kochen. Man versetzt die Lösung hierauf mit ungefähr 5—8 ml Chlorwasserstoffsäure und 8 ml Phosphorsäure, verdünnt mit Wasser auf 75 ml, neutralisiert schnell mit Ammoniumhydroxyd und fügt schließlich 10—15 ml Ammoniumhydroxyd im Überschuß hinzu. Nach dem Verdünnen auf 190 ml elektrolysiert man unter Rühren mit einer Stromdichte von 2 Amp./dm² unter Verwendung von Platinelektroden (Netzkathode und Spiralanode). Nach 45 min macht man in einer kleinen Menge des Elektrolyts mit Hilfe von Ammoniumsulfidlösung eine Tüpfelprobe auf Eisen. Wenn sich ein Niederschlag oder eine grüne oder schwarze Farbe ergibt, fährt man mit der Elektrolyse einige weitere Minuten fort und prüft dann nochmal auf Eisen. Wenn die Lösung eisenfrei ist, beendet man die Elektrolyse, taucht die Kathode zweimal nacheinander in Wasser, einmal in Alkohol, trocknet 3 min lang bei 100° C und wägt nach dem Abkühlen als metallisches Eisen.

Analysenergebnisse: Man löste reines metallisches Eisen in Salzsäure, oxydierte mit Wasserstoffperoxyd und verfuhr weiter wie angegeben. Die erhaltenen Zahlenwerte sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Störungen. In Tab. 2 ist der Einfluß von Begleitstoffen auf die Eisenbestimmung wiedergegeben. Zum Vergleich sind auch die Störungen verzeichnet, welche Armistead für seine ammoniakalische Carbonat-Phosphatmethode [1] anführt. Die Störungen sind bei beiden Methoden etwas verschieden.

Tabelle 1. *Elektrolytische Bestimmung des Eisens.*

Angewandt g Eisen	Gefunden g Eisen	Angewandt g Eisen	Gefunden g Eisen
0,1000	0,0995	0,2000	0,2002
0,1000	0,1001	0,2000	0,2000
0,1000	0,0998	0,2000	0,1996
0,1000	0,0998	0,2000*	0,2003
0,1000*	0,0998	0,2000*	0,1997
0,1000*	0,1003		

* Die Lösung enthielt 0,1 g Aluminium.

Tabelle 2. *Einfluß von Fremdstoffen auf die Bestimmung des Eisens.*

Element	Wirkung in der vorgeschlagenen Methode	Wirkung in der Methode von ARMISTEAD[1]
Nickel	scheidet sich quantitativ mit Eisen ab	scheidet sich quantitativ mit Eisen ab
Kobalt	fällt nur teilweise mit dem Eisen, selbst wenn dieses in großem Überschuß vorhanden ist	fällt quantitativ mit Eisen, wenn doppelt soviel Eisen als Kobalt vorhanden ist
Kupfer	fällt quantitativ mit Eisen	nicht angegeben
Molybdän	fällt teilweise mit Eisen	kleine Mengen scheiden sich quantitativ ab
Arsen	fällt teilweise	fällt teilweise
Titan	verhindert die Eisenabscheidung	bis zu 20 mg TiO_2 stören nicht
Chrom	mehr als 15 mg verhindern die Eisenabscheidung	mehr als 40 mg verhindern die Eisenabscheidung
Aluminium	bis zu 0,15 g stören nicht	bis zu 0,026 g (50 mg Al_2O_3) stören nicht
Mangan	fällt als Phosphat aus	bis zu 5 mg wirken nicht störend
Magnesium	scheidet sich als Phosphat ab	es wird angegeben, daß wahrscheinlich kleine Mengen nicht stören
Vanadin	verhindert die Eisenabscheidung	nicht angegeben
Wolfram	scheidet sich teilweise kathodisch ab	scheidet sich teilweise kathodisch ab
Zinn	scheidet sich teilweise kathodisch ab	nicht angegeben
Antimon	scheidet sich teilweise kathodisch ab	
Silber	scheidet sich quantitativ ab; der Niederschlag ist jedoch nicht anhaftend	
Cadmium, Wismut, Blei, Calcium, Strontium	schlägt sich als unlösliches Phosphat nieder	
Sulfat	stört nicht	stört nicht
Nitrat	verhindert die Eisenabscheidung	verhindert die Eisenabscheidung

Man entnimmt als wesentliches Ergebnis aus Tab. 2, daß Eisen in Anwesenheit von bis zu 0,15 g Aluminium elektrolytisch bestimmt werden kann und daß sich Kupfer und Nickel quantitativ mit Eisen abscheiden. Die anderen Elemente beeinflussen die Eisenbestimmung in unkontrollierbarer Weise, ihre Gegenwart ist also unerwünscht.

Literatur.

[1] Armistead, W. H.: Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **14**, 207 (1942). — [2] Avery, S., und B. Dales: Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 64 (1899); vgl. diese Z. **42**, 395 (1903). — [3] Classen, A.: Quantitative Analysis by Electrolysis, S. 147. New York: John Wiley and Sons 1913. — [4] Moore, T.: Chem. News **53**, 209 (1886).

George Norwitz, 3353 Ridge Avenue, Philadelphia 32, Pa., USA.

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Graz, (Vorstand: Prof. Dr. A. Musil.)

Über die Titration von Eisen mit Ascorbinsäure und deren Anwendung bei der Bestimmung von Eisen und Aluminium.

Von

H. Flaschka und H. Zavagyl.

(Eingegangen am 4. Dezember 1950.)

Die Bestimmung des Eisens und Aluminiums, wie sie im Gange einer großen Zahl von Analysen vorkommt, ist recht zeitraubend. Im allgemeinen wird sie so durchgeführt, daß man die Summe $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ (bzw. R_2O_3) gravimetrisch ermittelt und im Anschluß daran nach einem Bisulfataufschluß des geglühten und gewogenen Niederschlages das Eisen titriert. Man kann etwas schneller zum Ziele kommen, indem man die gefällten Hydroxyde in verdünnter Salzsäure auflöst, die Lösung auf ein definiertes Volum bringt und in zwei aliquoten Teilen die Bestimmung von Eisen und R_2O_3 durchführt. Ist aber z. B. die Menge von R_2O_3 gering, dann fällt durch deren so bewirkte weitere Minderung der Wägefehler noch viel stärker ins Gewicht als sonst. Ist die Eisenmenge gering, dann macht sich der Tropfenfehler in verstärktem Maße bemerkbar. Dies durch eine Vergrößerung der Einwaage auszugleichen, wird durch Substanzmangel oder Erschwernisse beim Aufschließen, sowie beim Verarbeiten des Filtrates auf andere Bestandteile vielfach unmöglich gemacht.

Im nachstehenden ist ein Verfahren beschrieben, das in kürzester Zeit sehr gute Werte liefert, Es versagt (wie übrigens die übliche Methode auch) nur dann, wenn wenig Aluminium neben viel Eisen vorhanden ist und das Aluminium sehr genau bestimmt werden soll. Dann muß wohl

oder übel eine Trennung vorgenommen werden, um zu verhindern, daß der Fehler in der Eisenbestimmung dem ohnehin geringen Aluminium angelastet wird.

B. V. Ptitsyn und V. A. Kozlov[1] haben gezeigt, daß man Eisen sehr gut mit Ascorbinsäure titrieren kann. Diese Titration hat den großen Vorteil, daß keinerlei schwer entfernbare oder den weiteren Gang der Analyse störende Ionen eingeschleppt werden. Es läßt sich damit eine wesentliche Vereinfachung der Eisen-Aluminium-Bestimmung erzielen. Man titriert erst das Eisen mit Ascorbinsäure gegen Thiocyanat, oxydiert dann wieder auf, wobei auch der Indikator zerstört wird und fällt nunmehr wie gewöhnlich die Summe der Oxyde.

So einfach dieser Grundgedanke auch erschien, so waren doch bis zur praktischen Anwendbarkeit der Methode nicht unerhebliche Schwierigkeiten zu überwinden. Die Ascorbinsäurelösung ist gegen Luftsauerstoff dermaßen empfindlich, daß die Inkonstanz des Titers einer z. B. 0,01 n Lösung jedes erträgliche Maß überschreitet. Dehalb haben auch die russischen Autoren einen Umweg beschritten. Sie geben eine gewogene Menge von Ascorbinsäure zu der an HCl 0,1 n Eisenlösung und titrieren den Überschuß jodometrisch zurück. Damit wird aber der Wert der Methode problematisch. Einmal stehen indirekte Methoden, die ohne jedesmalige Wägung arbeiten, in genügender Zahl zur Verfügung, zum andern werden, was für den vorliegenden Fall wesentlich ist, Fremd-Ionen eingebracht, die nicht ohne weiteres zu entfernen sind. Wir haben daher nach einer Möglichkeit gesucht, die Ascorbinsäure zu stabilisieren, ohne den umfangreichen Apparat zur Aufbewahrung der Maßlösung unter einer inerten Atmosphäre verwenden zu müssen.

E. Schauenstein[2] hat für UV-Aufnahmen von Ascorbinsäure zur Stabilisierung Phosphorsäure und Thiocyanat-Ion gebraucht. Wir haben nun die Wirkung von Ammoniumthiocyanatzusätzen verschiedener Menge untersucht und hierbei eine Haltbarkeit der Lösung erzielt, die für die Laboratoriumspraxis durchaus genügt. Die Versuchsreihen sind in Tab. 1 und 2 wiedergegeben. Hier sind die Anfangsnormalitäten als 100 % angeführt und die im Laufe der Zeit eingetretenen Minderungen

Tabelle 1.

Tage	Abnahme des Wirkungswertes von 0,01 n Ascorbinsäurelösung in %. Die Lösung war versetzt mit			
	0,1 %	0,5 %	1,0 %	5,0 % NH_4CNS
0	100,0	100,0	100,0	100,0
1	84,8	93,0	98,6	99,9
5	67,3	78,6	97,3	99,3
8	55,8	63,4	86,5	96,4

[1] Zhur. anal. Chem. (russ.) **4**, 35 (1949); durch Chem. Abstr. **1950**, 478b.
[2] Monatshefte für Chemie **80**, 70 (1949).

Tabelle 2.

Tage	% der Normalität von 0,01 n Ascorbinsäure mit 10% NH_4CNS	Tage	% der Normalität von 0,05 n Ascorbinsäure mit 10% NH_4CNS
0	100,0	0	100,0
1	100,0	5	100,0
3	100,0	15	98,7
7	99,8	21	98,3
14	99,4	28	97,0
30	99,1	35	95,2

angegeben. Die Versuche wurden Oktober/November 1950 gemacht. Die Lösungen wurden in braunen Glasflaschen mit Schraubverschluß im Dunkeln aufbewahrt. Demnach ist eine Konzentration von 10% NH_4SCN als ausreichend zu erachten. Eine geringfügige Zersetzung ist unvermeidlich und macht sich rein äußerlich schon durch einen Geruch nach Mercaptan bemerkbar. Die Notwendigkeit, den Titer ab und zu nachzustellen, wird durch den hohen Zeitgewinn bei den Analysen mehr als wettgemacht.

Die Titration selbst ist einfach durchzuführen, wenn man die Bedingungen einhält, die als wesentlich erkannt wurden. Die Reduktionskraft der Ascorbinsäure nimmt ab, wenn der p_H-Wert der zu titrierenden Lösung sinkt. In zu stark saurer Lösung wird zuviel Maßlösung verbraucht oder aber es wird überhaupt kein Endpunkt erreicht (Tab. 3).

Tabelle 3.

Fe in mg		Normalität an HCl der austitrierten Lösung
gegeben	gefunden	
5,00	5,00	0,03
	5,20	0,1
	5,27	0,2
	6,66	0,4
	kein Endpunkt	0,8

Der richtige Säuregehalt ist jedoch sehr leicht einzustellen. Man neutralisiert mit verdünntem Ammoniak bis zum Entstehen einer leichten Trübung, die mit wenigen Tropfen verdünnter Salzsäure wieder weggenommen wird. Wenn die Menge R_2O_3 sehr gering ist, bereitet das Erkennen der Trübung manchmal Schwierigkeit. Man setzt in diesem Falle einige Tropfen 5%iger Ammoniumthiocyanatlösung zu und neutralisiert bis zum Verschwinden der Rosafärbung. Anschließend wird verdünnte Salzsäure zugefügt, bis die Farbe wieder erscheint. Zur Beschleunigung der Reduktion wird bei einer Temperatur von 40—50° C gearbeitet. Die gesonderte Zugabe eines Indikators erübrigt sich, da ja

Thiocyanat bereits in der Maßlösung enthalten ist. Von den ausgezeichneten Werten, die mit der so modifizierten PITSYNschen Methode erhalten werden, zeugen die in Tab. 4 angegebenen Eisenbestimmungen (Spalte 1—3).

Eine 0,01 n Ascorbinsäurelösung wird erhalten, indem man 0,8806 g ($^1/_{200}$ Molgewicht) Ascorbinsäure in 0,1 n Salzsäure löst. Dann fügt man 100 g Ammoniumthiocyanat zu und füllt mit 0,1 n Salzsäure zu 1 l auf.

Die zur Titerkontrolle benötigte Eisenlösung wurde durch Einwägen einer berechneten Menge MOHRschen Salzes erhalten. Man löst das Salz in Säure, oxydiert mit Wasserstoffperoxyd, verkocht dessen Überschuß und füllt nach dem Abkühlen mit Wasser auf.

Für die Anwendung der Methode zur Summenbestimmung mußte nach der Eisentitration das Thiocyanat zerstört bzw. das Eisen wieder oxydiert werden. Anfängliche Versuche wurden mit Wasserstoffperoxyd gemacht. Die gravimetrische Bestimmung sowohl von Eisen als auch von Aluminium aus einer Lösung, in der das Thiocyanat mit Wasserstoffperoxyd zerstört worden war, ergab beträchtliche Überwerte. So wurden bei Eisen statt 28,6 mg 32,5 mg gefunden; bei Aluminium statt 96,3 mg 100,6 bzw. 100,1 mg. Eine Deutung dieser Erscheinung können wir nicht geben. Wird hingegen die Oxydation mit Salpetersäure durchgeführt, dann erhält man einwandfreie Resultate. Die Durchführung einer Analyse gestaltet sich demnach wie folgt:

Die Lösung wird mit verdünntem Ammoniak bis zum Auftreten einer leichten Trübung versetzt, die mit verdünnter Salzsäure wieder weggenommen wird. Bei 40—50° C wird nun mit der Ascorbinsäure titriert, bis die Rosafärbung des Eisenthiocyanates verschwunden ist. Man versetzt die austitrierte Lösung nach und nach (bei hohen Thiocyanatgehalten meist heftige Reaktion) mit konz. Salpetersäure, kocht etwa 5—10 min (Abzug!), fällt nun Eisen und Aluminium und verarbeitet wie üblich weiter.

Die so an Lösungen verschiedener Zusammensetzungen erhaltenen Werte sind in Tab. 4 (S. 174) zusammengestellt. Wenn man die Zeit von 5 — 10 min zur Reoxydation des Eisens und Zerstörung des Thiocyanates gegen die Dauer eines Bisulfataufschlusses abwägt, dann wird der Vorteil der vorgeschlagenen Methode sofort augenscheinlich. Überdies läßt sich die direkte Titration wesentlich schneller und vielfach auch genauer durchführen als die meist übliche oxydimetrische Bestimmung des zuvor reduzierten Eisens. Hier sei auch noch erwähnt, daß Perchlorsäureaufschlüsse von Silicaten zulässig sind und die Reste dieser Säure in der beim Titrieren ja fast neutralen Lösung keine Komplikationen verursachen. Auch in salpetersaurer Lösung kann gearbeitet werden (Königswasseraufschluß!).

Tabelle 4.

Fe in mg		Δ	Al in mg		Δ
gegeben	gefunden	in mg	gegeben	gefunden	in mg
2,50	2,50	± 0,00	102,3	102,6	+ 0,3
	2,50	± 0,00		102,7	+ 0,4
5,00	5,02	+ 0,02	102,3	102,4	+ 0,1
	5,01	+ 0,01		102,4	+ 0,1
10,00	10,01	+ 0,01	102,3	102,5	+ 0,2
	10,03	+ 0,03		102,4	+ 0,1
2,50	2,50	± 0,00	51,2	51,2	± 0,0
	2,51	+ 0,01		51,2	± 0,0
5,00	5,00	± 0,00	51,2	51,1	— 0,1
	5,02	+ 0,02		51,1	— 0,1
15,00	14,98	— 0,02	51,0	50,9	— 0,1
	14,93	— 0,07		50,9	— 0,1
20,00	20,00	± 0,00	51,0	51,2	+ 0,2
	20,00	± 0,00		50,9	— 0,1
*10,6	10,6	± 0,00	57,1	57,4	+ 0,3
12,8	12,9	+ 0,1	279,1	279,6	+ 0,5
42,6	42,6	± 0,00	222,0	221,8	− 0.2
63,9	63,7	— 0,2	279,1	279,2	+ 0,1
79,9	79,6	— 0,3	95,2	95,5	+ 0,3

* Die letzten fünf Analysen wurden an Lösungen gemacht, deren Gehalt dem Analytiker unbekannt war. Die Angaben stellen den Mittelwert aus 2 Bestimmungen dar, die in aliquoten Teilen der jeweiligen Lösung durchgeführt wurden. Zur Verwendung gelangten $^1/_3$—$^1/_5$ der Gesamtlösung.

Nach den bösen Überraschungen mit der Wasserstoffperoxydoxydation mußte noch untersucht werden, ob nicht die Oxydationsprodukte des Thiocyanates bei der Calcium- und Magnesiumbestimmung im Filtrat von R_2O_3 stören Es wurde daher zu einer Calcium- bzw. Magnesiumlösung bekannten Gehaltes Thiocyanat und Ascorbinsäure zugesetzt, diese mit Salpetersäure oxydiert und anschließend das Calcium als Oxalat und das Magnesium als Phosphat wie üblich gefällt Die gute Übereinstimmung der gefundenen mit den erwarteten Werten zeigt, daß keine Störung auftritt (Angewandt 50,0 mg Ca, 7,2 mg Mg; gefunden 50,0, 49,8 mg Ca; 7,3, 7,2 mg Mg.)

Damit ist zu erwarten, daß die beschriebene Methode bei der Analyse von Glas, Zement, Kalkstein, Dolomit und anderen künstlichen und natürlichen Produkten ähnlicher Zusammensetzung gerne Verwendung finden wird, da sie einen erheblichen Zeitgewinn ohne Minderung der üblichen Genauigkeit erbringt Über einige Analysen solcher Stoffe soll anderwärts berichtet werden.

Dem einen von uns (F.) sei es gestattet, Herrn Prof. Dr. A. Musil, auch an dieser Stelle für die in seinem Institut gebotene Gastfreundschaft zu danken.

Zusammenfassung.

Die Ptitsynsche Methode, Eisen mit Ascorbinsäure zu titrieren, wird verbessert. Durch Zugabe von Thiocyanat läßt sich die Maßlösung stabilisieren. Da bei der Titration keinerlei schwer entfernbare Bestandteile eingeschleppt werden, ist sie vorteilhaft bei der Bestimmung von Eisen und Aluminium zu verwenden. Eisen wird mit Ascorbinsäure gegen Thiocyanat titriert. Nach Zerstörung des Thiocyanates und Oxydation des Eisens mit Salpetersäure wird die Summe von Eisen und Aluminium wie üblich bestimmt und der Wert des Aluminiums aus der Differenz berechnet. Die Aufarbeitung des Filtrates geschieht in üblicher Art. Ein eventueller Gehalt an Perchlorat oder Nitrat stört die Titration nicht.

Dr. H. Flaschka, Graz, Schillerplatz 9.

Aus dem Organ.-analyt. Laboratorium der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen.

Eine automatische maßanalytische Mikrobestimmung des Schwefels in organischen Verbindungen.

Von

Fritz Zinneke.

Mit 2 Textabbildungen.

(Eingegangen am 20. November 1950.)

Die Nachfrage nach einer titrimetrischen Schnellmethode zur Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen hat immer noch eine gewisse Berechtigung. Zwar sind in letzter Zeit eine Reihe von Vorschlägen aufgetaucht, die Fortschritte nach einer Richtung hin erbrachten, aber sie waren entweder nicht allgemein anwendbar oder verlangten wieder andere zeitraubende Operationen. Die Methode von Bürger-Zimmermann [1] kommt dem Ideal einer titrimetrischen Schnellmethode ziemlich nahe. Doch ist sie an die Verwendung des nicht angenehm zu handhabenden, metallischen Kaliums gebunden und außerdem nicht anwendbar bei sehr leicht flüchtigen Substanzen und Gasen. Es erschien lohnend, nach einer auf ganz anderer Grundlage beruhenden Methode Umschau zu halten. Hierbei fiel die Wahl auf die seit einiger Zeit bekannte Reaktion zwischen Schwefeloxyden und metallischem Silber in einer Sauerstoffatmosphäre, die zum Silbersulfat führt.

Schon Dennstedt [2] hatte darauf hingewiesen, daß bei der Verbrennung schwefelhaltiger organischer Substanzen im Rohr der Schwefel von metallischem Silber quantitativ unter Bildung von Silbersulfat zurückgehalten wird. Kirner [3] machte auf die Möglichkeit aufmerksam,

diese Reaktion als Grundlage für eine Schwefelbestimmung zu verwenden. HUFFMANN [4] unternahm es als erster, auf diese Reaktion eine Schwefelbestimmungsmethode aufzubauen. Er verbrannte die Substanz in einem durch Einkerbungen besonders hergerichteten Rohr im Sauerstoffstrom bei Gegenwart eines Platinkontaktes und leitete die Verbrennungsgase über erhitzte Silberkügelchen. Das auf den Kügelchen entstandene Silbersulfat löste er in Wasser und wog das aus der Lösung elektrolytisch abgeschiedene Silber. Auch BELCHER und SPOONER [5] benutzten diese Reaktion bei ihrer Methode zur gleichzeitigen Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel. Sie bestimmen den Schwefel aus der Gewichtsdifferenz des Silbers vor und nach der Extraktion mit Wasser. Kurz vor Vollendung meiner Arbeit gelangte eine weitere Veröffentlichung über diese Methodik in meine Hände: STRAGAND und SAFFORD [6] fangen den Schwefel auf einem Silberdrahtnetz auf und berechnen den Gehalt bei halogenfreien Substanzen aus der Gewichtsdifferenz der Silberrolle vor und nach der Verbrennung. Sind Halogene vorhanden, so wird die Gewichtsdifferenz vor und nach der Extraktion mit Wasser bestimmt. Bei den Methoden von HUFFMANN sowie von BELCHER und SPOONER ist die Anwendung eines Faktors notwendig, um den Schwefel aus der gefundenen Silber- bzw. Silbersulfatmenge zu berechnen. Über die Brauchbarkeit der Methode bei Gegenwart anderer Elemente wird von den Autoren nur wenig gesagt. HUFFMANN konnte nach seiner Methode halogenhaltige Substanzen nicht bestimmen. STRAGAND und SAFFORD halten fluorhaltige Verbindungen für nicht analysierbar. Über die Möglichkeit, metallhaltige Körper zu bestimmen, wird von keinem Autor etwas erwähnt. Es ist aber nach den persönlichen Erfahrungen des Verfassers erwiesen, daß ohne besondere Zusätze alkali- und erdalkalimetallhaltige Substanzen viel zu tiefe Werte liefern.

Durch zweckentsprechende Umgestaltung und Einführung einer mechanischen Brennerfortbewegung sowie einer titrimetrischen Endbestimmung gelang es, das Verfahren zu einer automatisch arbeitenden schnellen und präzisen Methode auszugestalten, die bei Vorhandensein aller praktisch vorkommenden Elemente anwendbar ist. Da auch die Halogene restlos von der Silberdrahtnetzrolle absorbiert werden, liegt es nahe, die Methode mit Rücksicht auf eine gleichzeitige Bestimmung der Halogene und des Schwefels umzugestalten. Es ist beabsichtigt, in dieser Richtung weitere Versuche anzustellen.

Das Prinzip ist folgendes. In einem Verbrennungsrohr wird die Substanz vermittels eines elektrisch angetriebenen Brenners im Sauerstoffstrom zersetzt. Die Zersetzungsprodukte werden durch einen auf Rotglut gehaltenen Platinkontakt katalytisch verbrannt und weiter über ein erhitztes Silberdrahtnetz geleitet, auf dessen Oberfläche sich

der gesamte Schwefel als Silbersulfat ablagert. Durch Behandeln mit heißem Wasser wird das Silbersulfat von dem Drahtnetz heruntergelöst und mit 0,02 n-Jodkaliumlösung bei Gegenwart von Nitrit und Stärke titriert.

Die Durchführung der Bestimmung.

a) *Die Apparatur.* Die gesamte Apparatur ist in Abb. 1 dargestellt. Der einer Bombe entnommene Sauerstoff passiert den mit konzentrierter Kalilauge gefüllten Blasenzähler (*a*) und das U-förmige Reinigungsrohr (*b*), das mit Natronasbest beschickt ist, und tritt durch den Seitenarm in das Verbrennungsrohr (*c*) ein. Dieses ist aus Quarz gefertigt

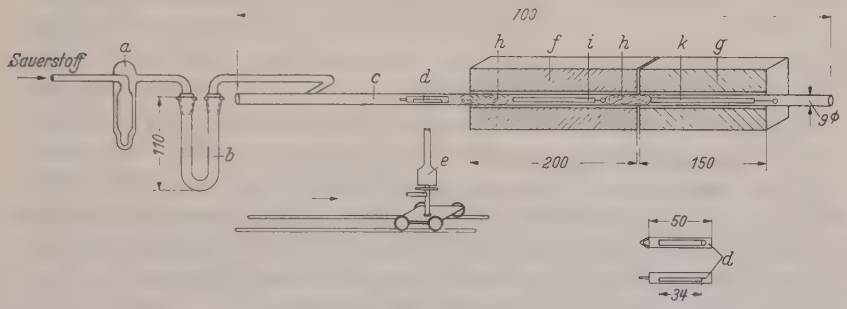


Abb. 1. Schwefelbestimmungsapparatur. *a* Blasenzähler; *b* Reinigungsrohr; *c* Verbrennungsrohr; *d* Schutzröhrchen mit Schiffchen; *e* beweglicher Brenner; *f* Platinofen; *g* Silberofen; *h* Quarzwolle; *i* Platindrahtnetzrolle; *k* Silberdrahtnetzrolle.

und hat eine Gesamtlänge von 70 cm und einen Innendurchmesser von 9 mm. Das vordere Ende ist durch einen Korkstopfen verschlossen, das hintere ist unverjüngt offen und wird bei Nichtgebrauch durch ein übergeschobenes kurzes Rohr vor dem Eindringen von Staub und schädlichen Gasen geschützt. Das Reaktionsrohr ruht auf einem Gestell, das sowohl den beweglichen Gasbrenner (*e*) mit seinem elektrischen Antrieb als auch die beiden elektrischen Langöfen trägt. Der bewegliche Brenner ist auf 4 Räder gesetzt, die auf 2 Schienen laufen. Die Vorwärtsbewegung des Brenners erfolgt durch eine mittels eines Synchronmotors angetriebene Spindel, in die ein Spiralgang eingeschnitten ist. Ein in den Spiralgang einklinkbarer Zapfen, der mit dem Brenner verbunden ist, bewegt diesen über die für die Analyse erforderliche Strecke von 8,5 cm in 24 min. Der erste Langofen (*f*), der zum Beheizen des Platindrahtnetzes (*i*) dient (in folgendem kurz Platinofen genannt), hat eine Länge von 20 cm und eine Temperatur von 650 bis 700°; der zweite (*g*), der das Silberdrahtnetz (*k*) beheizt (in folgendem kurz Silberofen genannt), ist 15 cm lang und wird auf 450—500° eingestellt.

Die ersten Versuche mit der automatischen Apparatur hatten gezeigt, daß in dem nur die Platin- und Silberspirale enthaltenden und sonst leeren Rohr Verpuffungen eintraten, die sich von dem Platinkontakt entgegen dem Sauerstoffstrom bis zum Schiffchen fortpflanzten. Um diesem Übelstand abzuhelfen, wurde versucht, den Brenner an einer bestimmten Stelle vor dem Schiffchen für einige Minuten stillzusetzen und dann weiter bis zum Endpunkt laufen zu lassen, was allerdings eine wesentliche Komplikation der Apparatur bedeutet. Aber auch hierdurch konnten Verpuffungen nicht immer vermieden werden. Durch eine einfache Anordnung wurde dieser Übelstand restlos beseitigt, indem vor und hinter der Platinnetzrolle eine Schicht Quarzwolle (*h*) in das Reaktionsrohr eingebracht wurde. Dadurch, daß sich die Verbrennung aus dem Verbrennungsraum nicht mehr nach vorn fortsetzen kann, werden auch bei verhältnismäßig schneller Verbrennung Verpuffungen vermieden. Die vorne etwas aus dem Langofen hervorragende kalte Quarzwolle wirkt sich auch in dem Sinne günstig aus, daß sie die geschmolzene Substanz aufsaugt und als Dampf langsam mit dem Sauerstoffstrom in den Verbrennungsraum diffundieren läßt. Durch eine entsprechende automatische Vorrichtung (Schaltschütz) können die beiden Langöfen eine gewisse Zeit vor Arbeitsbeginn eingeschaltet werden, so daß man morgens bei Arbeitsbeginn in der Lage ist, unverzüglich mit den Analysen zu beginnen.

b) Die Verbrennung der in einem Platinschiffchen eingewogenen Substanz wird in der für Elementaranalysen üblichen Weise unter Benutzung der automatischen Brennerbewegung ausgeführt.

Metallhaltige Verbindungen, wie sulfosaure Alkalisalze, bereiteten anfangs Schwierigkeiten, da Alkalisulfat im Schiffchen zurückbleibt und somit zu niedrige Werte gefunden werden. Versuche, das Alkalisulfat durch nicht flüchtige anorganische Säuren bzw. deren Anhydride zu zersetzen und die entstehende Schwefelsäure auf dem Silberdrahtnetz zur Absorption zu bringen, führten teilweise zum Ziel, doch gingen die meisten angewandten Verbindungen bei der Brennertemperatur selbst etwas flüchtig und verunreinigten das Rohr und das Platin- oder Silberdrahtnetz. Als bestes Zusatzmittel hat sich Vanadiumpentoxyd bewährt. Es schmilzt bei 658°, oxydiert Kohle leicht zu CO_2 und macht aus Alkalisulfaten quantitativ die Schwefelsäure frei. Außerdem hat sich die Zugabe von V_2O_5 bei phosphor- und fluorhaltigen Substanzen als notwendig erwiesen, da aus einem noch nicht erkannten Grunde bei ihnen ohne Zugabe von V_2O_5 zu tiefe Werte erhalten wurden. Um durch geschmolzenes und infolge Gasentwicklung überschäumendes Vanadiumpentoxyd Verunreinigungen des Reaktionsrohres und ein Festbacken des Schiffchens zu vermeiden, wurde ein Schutzröhrchen geschaffen, das sich außerordentlich gut bewährt hat und auch bei anderen Elementar-

analysen, die in einem Rohr ausgeführt werden (C-, H-, N- und O-Bestimmungen), von Nutzen sein dürfte. Ein dünnwandiges, 5 cm langes Röhrchen aus Quarz (*d*), das an einem Ende mit einem Griff versehen ist, wurde so dimensioniert, daß es das Platinschiffchen aufnehmen kann und andererseits in das Verbrennungsrohr hineinpaßt. Das mit Substanz beschickte Schiffchen wird mit dem Griff nach hinten in das Schutzröhrchen hineingebracht und dieses mit seinem Griff in das Verbrennungsrohr geschoben. Bei fluorhaltigen Substanzen hält das Schutzröhrchen entsprechend seiner Länge den Teil des Reaktionsrohres vor und hinter dem Schiffchen klar.

c) Die Absorption des Schwefels. Die zur Absorption des Schwefels dienende Silberdrahtnetzrolle wird hergestellt, indem ein schwach ausgeglühtes Drahtnetz von 0,1 mm Drahtstärke und 12 cm Breite auf einen Silberdraht von 1 mm Stärke aufgewickelt wird, bis die Rolle die erforderliche Dicke hat. Die Silberdrahtachse wird auf der einen Seite umgebogen, auf der anderen ragt sie 2 cm aus der Drahtnetzrolle hervor und endet dann in einer kreisförmigen Schlaufe. Zum Schutz gegen Abrieb wird die fertige Rolle noch mit einem dünnen Platinband umwickelt. Der Abstand der einzelnen Windungen betrage ungefähr 5 mm. Die fertige Rolle soll sich leicht in das Rohr schieben lassen.

Trotzdem durch eine Reihe von Beleganalysen dargetan wurde, daß der Stickstoff in N-haltigen Verbindungen nicht störend wirkt, war es doch in Hinblick auf eine etwaige Bildung von Silbernitrat wichtig, festzustellen, welches Schicksal der Stickstoff im Verbrennungsrohr erleidet. Es wurde gefunden, daß im Rohr unter den Analysenbedingungen Salpetersäure gebildet wird, und zwar nicht nur aus Nitroverbindungen und Nitraten, sondern auch aus fast allen Aminoverbindungen. Die letztere Erscheinung ist nur so zu deuten, daß durch den Platinkontakt eine der katalytischen Ammoniakoxydation analoge Reaktion eintritt, wodurch neben Stickoxyden Salpetersäure gebildet wird. Die Salpetersäure kondensiert sich zusammen mit Wasser in dem hinteren kalten Ende des Reaktionsrohres und kann mittels einer entsprechend geformten kleinen Pipette abgesaugt und nachgewiesen werden. Es ist also als ein glücklicher Umstand anzusehen, daß trotz des Vorbeistreichens von Salpetersäuredämpfen an dem Silberdrahtnetz keine Bildung von Silbernitrat eintritt, das eine fälschliche Erhöhung der Schwefelwerte ergeben würde. Um jeder Bildung von Silbernitrat vorzubeugen, empfiehlt es sich aber, vor dem Herausnehmen der Silberrolle am Schluß der Analyse das Ende des Reaktionsrohres sorgfältig innen auszuwischen und so von sauren Kondensationsprodukten zu reinigen.

Erwähnt sei an dieser Stelle noch, daß es nicht gelingt, bei Verwendung von Luft an Stelle von Sauerstoff zu richtigen Analysenresultaten zu kommen. Die Werte fallen viel zu tief aus.

d) Die Extraktion des Silbersulfates von der Silberspirale muß bei höherer Temperatur vorgenommen werden. Sie erfolgt am zweckmäßigsten in einem kleinen Extraktionsapparat, der aus dem Siedegefäß und dem Extraktionsgefäß besteht (s. Abb. 2). Das Siedegefäß (*a*) ähnelt einem Dewargefäß, das oben mittels Schliff einen kleinen Rückflußkühler (*b*) trägt. In das innere Gefäß paßt das Extraktionsgefäß, das aus dem Extraktionszylinder (*c*), dem Zufluß- (*d*) und dem Entleerungsrohr (*e*) besteht. Das Zuflußrohr trägt oben einen Hahn und ein kugelförmiges Vorratsgefäß (*f*) für das Wasser. Das Entleerungsrohr ist wieder nach unten abgewinkelt. Der Extraktionszylinder ist nach Höhe und Durchmesser so bemessen, daß die Silberdrahtnetzspirale darin Platz findet. Seine Entleerung erfolgt, indem man einen Stopfen mit Glasrohr und anschließenden Schlauch aufsetzt und mit dem Munde den Inhalt des Zylinders durch das Entleerungsrohr ausbläst, worauf der Zylinder durch das Zuflußrohr wieder mit frischem Wasser gefüllt werden kann. Als günstigste Extraktionstemperatur hat sich ungefähr 90° erwiesen. Wird n-Propylalkohol (Siedepunkt 97°) als Siedeflüssigkeit verwendet, so ergibt sich im Extraktionszylinder eine Temperatur von 90—92°, sofern der Raum zwischen diesem und dem Innenraum des Siedegefäßes zur besseren Wärmeübertragung mit einer Flüssigkeit (Wasser oder dgl.) ausgefüllt ist.

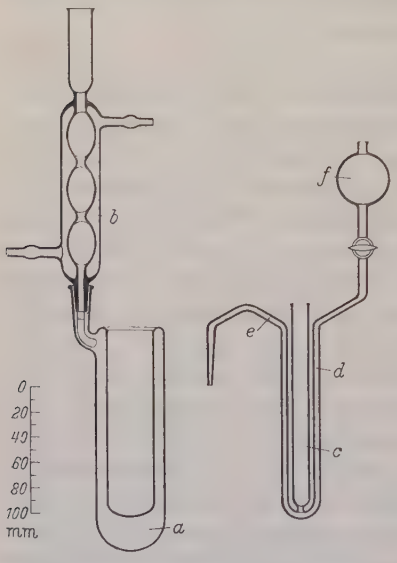


Abb. 2. Extraktionsapparat. *a* Siedegefäß; *b* Rückflußkühler; *c* Extraktionszylinder; *d* Zuflußrohr; *e* Entleerungsrohr; *f* Vorratsgefäß.

e) Die Titration des Silbers. Für die Titration des Silbersulfates wurden verschiedene Verfahren erprobt. Anfangs wurde die Rhodantitration angewendet, aber wegen ihrer Unempfindlichkeit bald wieder verlassen. Eine weitere Methode, die darin bestand, das Silber mit überschüssiger 0,02 n Jodkaliumlösung zu fällen und den Überschuß an KJ nach dem Multiplikationsverfahren von VIEBÖCK und SCHWAPPACH [7] zu titrieren, ergab zwar gute Resultate, hatte aber den Nachteil, daß das abzufiltrierende Jodsilber erst nach längerem Erhitzen in eine filtrierbare Form gebracht werden konnte.

Schließlich wurde auf die Silberbestimmungsmethode von BLOOM und MCNABB [8] zurückgegriffen, die darin besteht, daß das Silber bei

Gegenwart von Cer(IV)-sulfat und Stärke mit Jodkaliumlösung titriert wird. Der erste überschüssige Tropfen Jodkaliumlösung wird durch das Cer(IV)-salz zu Jod oxydiert, das die Stärkereaktion gibt. Die Originalmethode hatte den Nachteil, daß die Resultate der Titration sehr stark von der Menge der Cersalzlösung abhängig waren, und es erwies sich als wesentlich günstiger, das Cersalz durch Nitrit zu ersetzen.

Bei der Titerstellung der 0,02 n Jodlösung mit 0,02 n Silbernitratlösung ist zu beachten, daß die Jodstärkereaktion ihre höchste Empfindlichkeit nur bei Anwesenheit von Jodkalium hat, worauf schon TREADWELL[9] hingewiesen hat. Aus diesem Grund wird selbst bei vollkommen genauen 0,02 n Lösungen der Verbrauch an KJ-Lösung immer etwas höher sein als die vorgelegte Menge Silberlösung, da zur Auslösung der Färbung eine gewisse überschüssige Jodkaliummenge vorhanden sein muß. Dies spielt hauptsächlich bei der Titration von kleinen Mengen Silber bzw. bei Blindversuchen eine Rolle. Unter den gegebenen Verhältnissen der Analyse beträgt diese zusätzliche Menge 0,09 ml 0,02 n KJ-Lösung, die von dem titrierten Volumen abzuziehen ist.

Die potentiometrische Titration des Silbers, die zweifellos auch eine gute Aussicht für eine genaue Bestimmung bietet*, ist im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht worden, um die Anwendung eines Röhrenvoltmeters entbehrlich zu machen.

f) Das Herrichten der Apparatur. Zur Ausführung der Bestimmung wird der im Handel befindliche Sauerstoff in Stahlflaschen verwendet. Zu seiner endgültigen Reinigung wird der Blasenzähler mit konzentrierter Kalilauge und das U-Rohr mit etwas Chlorcalcium und Natronasbest beschickt. Zur Füllung des Verbrennungsrohres mit der bleibenden Füllung wird in dieses zuerst die erste Quarzwolleschicht von 5 cm Länge in der Weise eingebracht, daß sie vorne einige Millimeter aus dem Platinofen herausragt, dann wird von hinten die 10 cm lange Platindrahtnetzrolle bis zur Quarzwolleschicht eingeschoben. Hierauf folgt eine ca. 4,5 cm lange zweite Quarzwolleschicht, die ungefähr mit dem Ende des Platinofens abschließt.

Die Silberdrahtnetzrolle wird vor der erstmaligen Benutzung mit konzentrierter Schwefelsäure bis zum Auftreten einer SO_2-Entwicklung erwärmt und gut mit heißem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser keine Silberreaktion mehr gibt. Nach dem Eintauchen in Methanol und Äther und dem Trocknen steht sie zum Gebrauch bereit.

g) Die Ausführung der Analyse. Nachdem das fertig gefüllte Rohr in die Apparatur gebracht ist, werden die beiden Öfen auf die erforderliche Temperatur von 700° bzw. 450—500° angeheizt, der Sauerstoffstrom wird auf die Geschwindigkeit von 11—12 ml pro min bzw. auf die entsprechende Blasenzahl eingestellt. Die vorbereitete Silberdrahtnetzrolle wird von hinten in das Rohr geschoben, so daß sie sich in der Mitte des Silberofens befindet. Hierauf wird die in einem Platin-

* Siehe KOLTHOFF, I. M., und J. J. LINGANE[10]: „Die potentiometrische Titration mittels Jodid ist bei hohen Verdünnungen die genaueste Bestimmungsmethode für Silber."

schiffchen abgewogene Substanz in das Rohr bis 5 cm vor dem Platinofen gebracht. Metall-, fluor- und phosphorhaltige Verbindungen werden in einem langen Schiffchen abgewogen, mit Vanadiumpentoxyd* überschichtet, in das Schutzröhrchen gebracht und so in das Verbrennungsrohr geschoben. Nachdem das Rohr vorne wieder mit dem Stopfen verschlossen ist, wird der bewegliche Brenner entzündet und 8,5 cm vor der Endstellung mit der vom Motor angetriebenen Spindel verbunden, worauf die Verbrennung ohne weitere Aufsicht vonstatten geht. Ist der Brenner am Endpunkt angekommen, so wird er abgestellt. Das Innere des hinteren Endes des Rohres wird nunmehr durch Auswischen mit Kongopapier sorgfältig von allen sauren Kondensaten befreit. (Das Kongopapierstreifchen wickelt man am besten um einen Glasstab, über den ein Schlauchstückchen gezogen ist.) Nach Abstellen des Sauerstoffstromes zieht man das Silberdrahtnetz aus dem Rohr und bringt es, nachdem es sich innerhalb ½ min abgekühlt hat, in den vorher schon angeheizten Extraktionsapparat. Man läßt in den Extraktionszylinder soviel Wasser hineinlaufen, daß die Drahtnetzrolle ganz bedeckt ist. Nach 3 min ist die 1. Extraktion beendet. Man drückt das Silbersulfat enthaltende Wasser in das Titriergefäß (ein 100 ml Erlenmeyerkölbchen mit weitem Hals) und läßt frisches Wasser aus dem Vorratsgefäß in den Zylinder laufen, wobei der Erlenmeyer sich unter der Mündung des Entleerungsrohres befinden muß, um einen eventuell abfallenden Tropfen aufzufangen. Nach 3 min ist die 2. Extraktion beendet. Man entleert wieder den Extraktionszylinder und läßt frisches Wasser hinzu. Genau so vollziehen sich die 3. und 4. Extraktion, wobei die Extraktionszeiten nur je 1 min betragen. Die in dem Kölbchen vereinigten Auszüge, die das gesamte Silbersulfat enthalten, werden etwas abgekühlt, mit 4—5 ml verdünnter Schwefelsäure, 2 Tropfen n Nitritlösung und 2 ml Stärkelösung (1%) versetzt und mit 0,02 n Jodkaliumlösung titriert, bis die Farbe der trüb gelblichen Lösung in Grünblau umschlägt. Die Prüfung bzw. Titerstellung der 0,02 n Jodkaliumlösung geschieht am besten mit 0,02 n Silbernitratlösung, wobei man die obenerwähnte Verzögerung des Umschlages, die unter den Analysenbedingungen konstant ist, durch einen besonderen Leerversuch ohne Silber, aber mit der gleichen Menge Wasser und allen anderen Reagenzien bestimmt.

Die von dem Ag_2SO_4-Überzug befreite Silberrolle wird aus dem Extraktionsapparat herausgenommen und, sofern eine halogenfreie Substanz verbrannt wurde, mit Methanol und Äther gewaschen und steht nach dem Trocknen zu einer neuen Bestimmung bereit. Bei Verbrennung von halogenhaltigen Substanzen wird die Ag-Spirale nach dem Ablösen des Ag_2SO_4 erst in 10%ige Thiosulfatlösung getaucht und nach Auswaschen mit Wasser mit Methanol usw. behandelt. Zum schnellen Auswaschen mit Wasser benutzt man zweckmäßig einen Auswaschapparat, der aus einem unten mit Hahn versehenen Rohr besteht, auf das oben mittels Stopfen ein kleiner Tropftrichter aufgesetzt wird. Die auszuwaschende Silberspirale wird in das Rohr gebracht und der untere Hahn etwas geöffnet. In dem Maße, wie das mit Thiosulfat beladene Wasser unten austritt, tritt das frische Wasser aus dem Tropftrichter in das Rohr. Man wäscht solange aus, bis etwas mit Stärke und einer Spur 0,1 n Jodlösung blau gefärbtes Wasser nicht mehr entfärbt wird. Zum bequemen Handhaben der Silberrolle bedient man sich aus dünnem Glasstab hergestellter Haken, von denen man mehrere bereithält.

Bei Serienbestimmungen kann man unter Anwendung von 3 Silberdrahtnetzrollen zu hohen Tagesleistungen kommen, wenn man die Zeit der automatischen

* Nach der Analyse entfernt man das geschmolzene V_2O_5 zweckmäßig aus dem Schiffchen, indem man etwas Soda-Salpetermischung hineingibt und über einer kleinen Flamme vorsichtig schmilzt. Die Schmelze läßt sich leicht mit heißem Wasser herauslösen.

Verbrennung sowohl für die Titration der vorhergehenden Analyse als auch für die Vorbereitung der nächsten Analyse ausnützt. Am zweckmäßigsten geschieht dies in folgender Form: Nach Beendigung der vorhergegangenen Verbrennung und Herausnehmen der Silberspirale I wird die Silberspirale II in das Rohr gebracht und das Schiffchen mit der neuen Einwaage gegen das leere ausgetauscht. Der Sauerstoffstrom wird wieder durch das Rohr geleitet und die neue Bestimmung in Gang gebracht. Während der 24 min, in denen der Brenner die Strecke durchläuft, wird die Extraktion der Silberspirale I, die Titration des gelösten Silbersulfats und die Einwaage der nächsten Analyse vorgenommen. Wenn diese Verbrennung beendet ist, wird die Silberspirale II gegen die Silberspirale III umgewechselt, die neue Einwaage in das Rohr gebracht und die nächste Verbrennung durchgeführt usw. Auf diese Weise ist es möglich, im laufenden Analysengang alle 26 min eine Bestimmung auszuführen. Die einzelnen Operationen seien nochmals in folgender Übersicht zusammengestellt.

Tabelle 1.

Analyse	Verwendung von Ag-Spirale	Operationen während der Verbrennung (24 min)
1	I	Waschen und Trocknen von Ag-Spirale II Einwaage von Bestimmung 2
2	II	Extraktion von Ag-Spirale I und Titration des Ag_2SO_4 Waschen und Trocknen von Ag-Spirale III Einwaage von Bestimmung 3
3	III	Extraktion von Ag-Spirale II und Titration des Ag_2SO_4 Waschen und Trocknen von Ag-Spirale I Einwaage von Bestimmung 4
4	I	Extraktion von Ag-Spirale III und Titration des Ag_2SO_4 Waschen und Trocknen von Ag-Spirale II Einwaage von Bestimmung 5
5	II	usw.

h) Berechnung: Bei einer Einwaage von E mg habe man a ml 0,02 n Jodkaliumlösung verbraucht, dann beträgt der Schwefelgehalt $\frac{a \cdot 32{,}06}{E}$ % S.

Die Ergebnisse.

In Tab. 2 sind die bei der Bestimmung einer Reihe von Substanzen erhaltenen Werte zusammengestellt. Es geht daraus hervor, daß die Bestimmung des Schwefels mit der entwickelten Apparatur einwandfrei gelingt. Da keine genügend reinen fluor- bzw. phosphorhaltigen Schwefelverbindungen zur Verfügung standen, wurden Substanzen, die diese Elemente enthielten, reinen Schwefelverbindungen beigemischt.

Zusammenfassung.

Die erstmalig von Huffmann angegebene Methode zur Bestimmung von Schwefel in organischen Verbindungen, die bei Anwesenheit von metallischem Silber zur Bildung von Silbersulfat führt und auf eine

Tabelle 2.

Substanz	Einwaage mg	ml 0,02 n KJ-Lösung	% S gefunden	% S berechnet
Sulfanilsäure	9,365	5,42	18,50	18,50
,,	8,223	4,74	18,45	18,50
,,	8,280	4,78	18,50	18,50
,,	8,976	5,19	18,52	18,50
Benzolsulfamid	11,576	7,40	20,50	20,41
,,	8,638	5,49	20,40	20,41
,,	8,805	5,585	20,30	20,41
,,	8,276	5,22	20,25	20,41
Thiodiglykolsäure	10,547	7,045	21,40	21,35
Prontosil	8,671	2,965	10,97	11,01
,,	9,372	3,20	10,95	11,01
β-Naphthalinsulfochlorid	10,470	4,68	14,19	14,15
1,6-Naphthalindisulfochlorid	10,710	6,62	19,80	19,71
,,	10,00	6,15	19,72	19,71
,,	10,265	6,35	19,85	19,71
Benzolsulfamid +	7,874*	4,99	20,33	20,41
Triphenylphosphat ca.	5,9			
Benzolsulfamid +	8,072*	5,17	20,50	20,41
Triphenylphosphat ca.	6,1			
Benzolsulfamid +	7,898*	5,03	20,42	20,41
Diphenylcarbaminsäurefluorid ca.	6,7			
Benzolsulfamid +	7,456*	4,74	20,38	20,41
Diphenylcarbaminsäurefluorid ca.	7,1			
Benzolsulfos. Natrium	9,444*	5,22	17,72	17,81
,, ,,	9,163*	5,11	17,88	17,81
1,5-Naphthalindisulfos. Natrium	11,733*	6,745	18,41	18,43**
1,5- ,, ,,	9,062*	5,20	18,40	18,47**
1,4-Naphthylaminsulfosaures Natrium	9,224*	3,72	12,92	13,09
1,4-Nitranilin-2-sulfosaures Natrium	9,719*	4,01	13,22	13,36
1,4- ,, ,,	9,878*	4,11	13,32	13,36
1,4- ,, ,,	8,683*	3,58	13,22	13,36
1,4- ,, ,,	9,392*	3,90	13,30	13,36
Amidoazobenzolsulfosaures Natrium	9,049*	3,03	10,73	10,71
Kaliumsulfat	9,361*	5,34	18,28	18,39
Pikrinsäure	17,096	0,03	—	—

* Mit Vanadiumpentoxyd überschichtet.

** Makro-Bestimmung in der Parr-Bombe.

Silberbestimmungsmethode hinausläuft, wurde nach verschiedenen Richtungen ausgestaltet. Durch Einführung der automatischen Verbrennung und der titrimetrischen Endbestimmung des Silbers wurde eine Schnellbestimmung geschaffen, die im laufenden Betrieb gestattet, eine Analyse in 26 min durchzuführen. Besonderer Wert wurde auf den Nachweis gelegt, daß die Methode bei Anwesenheit aller praktisch vorkommenden Elemente anwendbar ist.

Literatur.

[1] Bürger, K.: Die Chemie **55**, 245 (1942). — Zimmermann, W.: Mikrochemie **31**, 15 (1943); **33**, 122 (1948) u. a. — [2] Dennstedt, M.: Ber. dtsch. chem. Ges. **30**, 1590 (1897). — [3] Kirner, W. R.: Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **10**, 101 (1938). — [4] Huffmann, E. W. D.: Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **12**, 53 (1940); vgl. diese Z. **123**, 30, (1942). — [5] Belcher, R., und C. E. Spooner: Journ. chem. Soc. **1943**, 313. — [6] Stragand, G. L., und H. W. Safford: Analytic. Chemistry **21**, 625 (1949). — [7] Vieböck, F., und A. Schwappach: Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 2818 (1930); vgl. diese Z. **91**, 359 (1933). — [8] Bloom, A., und W. M. McNabb: Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **8**, 167 (1936); vgl. diese Z. **112**, 444 (1938); **117**, 335 (1939). — [9] Treadwell, F. P.: Kurzes Lehrbuch d. analyt. Chem. II. Bd., S. 555 (1917). — [10] Kolthoff, J. M., und J. J. Lingane: Journ. Americ. Chem. Soc. **58**, 2457 (1936); vgl. diese Z. **115**, 144 (1938/39).

Dr. F. Zinneke, Rodenkirchen bei Köln, Auenweg 10.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Zur Bestimmung von Hydroxylgruppen in organischen Verbindungen beschreibt F. H. H. Valentin[1] eine Modifikation des bekannten Verfahrens, das auf der Umsetzung mit Essigsäureanhydrid beruht. Die Hydroxylgruppen werden acetyliert, dann hydrolysiert man mit Lauge und bestimmt die abgespaltene Essigsäure. Zur Beschleunigung der Acetylierung verwandte man früher Pyridin als Katalysator[2], der Verfasser empfiehlt Borfluorwasserstoffsäure.

Eine Modifikation des vorliegenden Verfahrens dient zur Wasserbestimmung in organischen Verbindungen, indem Triäthanolamin als Reagens für den Überschuß an Essigsäureanhydrid angewendet wird. Das Triäthanolamin acetyliert sich sehr leicht, bindet also die freie Säure und schützt sie vor Reaktion. Bei beiden Methoden dient Dioxan als Lösungsmittel.

Reagenzien. Lösung von Essigsäureanhydrid. Man fügt 20 g NH_4BF_4 portionenweise unter Schütteln zu 10 ml Schwefelsäure, trägt die Mischung unter Schütteln in 800 ml trockenes Dioxan ein, läßt 1 Std in verschlossener Flasche stehen, filtriert rasch durch einen Büchner-Trichter, gibt 150 ml Essigsäureanhydrid zum Filtrat, verdünnt mit Dioxan auf 1 Liter und bewahrt in wohlverschlossener Flasche auf. (Das Dioxan läßt man vorher mindestens 2 Wochen lang über $CaCl_2$ und KOH stehen und destilliert dann.) *Triäthanolaminlösung* besteht aus 300 ml Triäthanolamin und 700 ml Äthanol, der über $CaCl_2$ getrocknet und dann destilliert wurde. *Indikator.* 3 Teile Thymolphthalein + 3 Teile Phenolphthalein in 100 Teilen Alkohol.

[1] J. South Afric. Chem. Inst. **2**, 59 (1949).

[2] S. Marks und R. S. Morrell, Analyst **56**, 428 (1931); vgl. diese Z. **88**, 238 (1932); D. M. Smith und W. M. D. Bryant, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 61 (1935); vgl. diese Z. **112**, 302 (1938).

OH-Bestimmung. Man wägt etwa 0,005 Äquiv. Probe (bezogen auf eine OH-Gruppe) in einen konischen 100 ml-Kolben ein, pipettiert 10 ml Essigsäureanhydridlösung dazu, verstöpselt die Flasche und stellt 5 min in ein Wasserbad. Dann fügt man 15 ml n Lauge, hierauf 2 Tropfen Indikatorlösung zu und titriert zum Farbumschlag. Gleichzeitig wird eine Blindprobe durchgeführt und der erhaltene Wert vom Gesamtergebnis abgezogen. Alkalien stören. Die mitgeteilten Zahlen für Äthanol, Resorcin, Castoröl in Dioxan zeigen gute Übereinstimmung.

Wasserbestimmung. Man wägt so viel Probe, daß ungefähr 0,1 g Wasser vorhanden ist, bringt in einen trockenen 100 ml-Erlenmeyer-Kolben, pipettiert10 ml Essigsäureanhydridlösung zu, verstöpselt, stellt 5 min in ein Wasserbad, pipettiert 5 ml Triäthanolaminlösung zu, verstöpselt und stellt weitere 5 min in das Wasserbad. Nach Zugabe von 2 Tropfen Indikatorlösung titriert man mit n Natronlauge. Der Wert einer Blindprobe wird abgezogen. Untersucht man Pflanzenmaterial mit Zellstruktur (z. B. Baumrinde), muß die Erhitzungsdauer auf 30 min verlängert werden, um das gesamte vorhandene Wasser zu erfassen. Alkalien stören, weil sie die Katalysatorsäure neutralisieren, freie Säuren werden getrennt bestimmt. Ihr Wert wird dem Blindwert zugeschlagen. Nach Beleganalysen für Fleischextrakt, Kakaopulver usw. gibt das Verfahren gut übereinstimmende Werte.

A. Kurtenacker.

Die Mikroacetylbestimmungen nach den üblichen Verfahren leidet unter der Ungenauigkeit, daß beim Wegkochen von CO_2 und SO_2 Verluste an Essigsäure entstehen können. Wie nun G. Kainz[1] zeigen konnte, werden die Essigsäureverluste vermieden, wenn man nicht, wie bisher üblich, im offenen Kölbchen kocht, sondern die Dämpfe an einem mit Wasser gefüllten Reagensglas, das man in das Kölbchen mittels zweier seitlicher Glashäkchen einhängt, kondensieren läßt. Die erhaltenen Werte waren auch beim Arbeiten Ungeübter ausgezeichnet.

H. Freytag.

Die zur Bestimmung von Carbonylgruppen von F. v. Falkenhausen[2] ausgearbeitete Mikromethode wurde von H. Lieb und W. Schöniger[3] unter Mitarbeit von E. Schiviz-Schivizhoffen einer Überprüfung unterworfen, denn die Ergebnisse dieses Verfahrens zeigen bei Verbindungen mit reaktionsfähiger CO-Gruppe starke Streuung. Die zur Nachprüfung von den Verfassern benutzte Apparatur war gegenüber der von F. v. Falkenhausen verwendeten dahin etwas abgeändert, daß zur Messung des Gasvolumens die der Bestimmung des aktiven Wasserstoffs dienende Meßbürette nach A. Soltys[4] gebraucht wurde. Es konnte festgestellt werden, daß in der Pipette, mit der die Phenylhydrazinchlorhydrat-Lösung zugegeben wird, stets nicht kontrollierbare Lösungsmengen zurückbleiben. Der Fehler kann dadurch ausgeschaltet werden, daß man statt einer Lösung festes Phenylhydrazinchlorhydrat einwägt. Ferner ist das überdestillierte Phenylhydrazin mit höchstens 0,5 ml Wasser aus dem leeren Schenkel zurückzuspülen, um N_2-Verlusten vorzubeugen. Damit gelang Reduktion des mittleren Blindwerts auf 0,01 ml N_2. Unter Berücksichtigung dieser Verbesserung der Arbeitstechnik ist jedoch die Methode von v. Falkenhausen dennoch nur beschränkt anwendbar, weil die Umsetzung der CO-Gruppen zu Phenylhydrazonen häufig nicht quantitativ und bei der gleichen Substanz unter sonst gleichen Bedingungen ungleichmäßig verläuft. Bei leicht reagierenden Verbindungen gestattet aber die Methode die Feststellung, wieviel CO-Gruppen in einer Verbindung vorhanden sind. H. Freytag.

[1] Mikrochemie (Wien) **35**, 89 (1950).
[2] Diese Z. **99**, 241 (1934).
[3] Mikrochemie (Wien) **35**, 407 (1950).
[4] Mikrochem. **20**, 107 (1936); vgl. diese Z. **112**, 47 (1938).

Den mikrochemischen Nachweis von Aldehyden und Ketonen nach C. Griebel und F. Weiss[1] sowie R. Fischer[2] verbesserte R. Opfer-Schaum[3], indem er unter Heranziehung der Methode von L. Kofler und R. Wannenmacher[4] das den gebildeten Hydrazonen anhaftende Reagens entfernte und zur Sicherung der Resultate die eutektische Temperatur einer Mischung mit einer Testsubstanz (Phenacetin) nach L. und A. Kofler bestimmte[5]. Zur Mikro-Schmelzpunktbestimmung verwendete der Verfasser auch das von ihm empfohlene Gerät[6]. H. Freytag.

Die Methoden zur Bestimmung der funktionellen Gruppen in organischen Verbindungen beleuchtet Ph. J. Elving[7] in einer Gesamtschau als Einführung zu einer Vortragsreihe, worin chemische, physikalische (optische und elektrische) Meßverfahren aufgezählt und zwei wichtige Beispiele aus der Industrie der Cellulosederivate und von der Aufklärung der Penicillinstruktur gegeben werden. Er behandelt die nächsten Ziele und Aussichten um dem organischen Chemiker ein besseres Werkzeug in die Hand zu geben, damit er schnell und mit einer nahe an 100% liegenden Genauigkeit über einzelne Glieder wie Amino-, Carboxyl-, Methyl- usw. Gruppen sowie über Struktur- und Bindungssättigungsverhältnisse Aufschluß erhalten kann. Die Anwendbarkeit der verschiedenen Techniken im Einzelfall ist zu prüfen, das Heranziehen physikalischer Mittel zu den rein chemischen ist sehr vielversprechend und muß noch mehr ausgebaut werden.

Unter den rein chemischen Mitteln erwähnt S. Siggia[8] zum Zwecke quantitativer Bestimmung funktioneller Gruppen: Verbrauch oder Freiwerden von Säuren und Basen, Oxydationen oder Reduktionen, Entbindung von Wasser oder Gas; auch Niederschlagsbildung läßt sich auswerten. Wichtig ist die Zuendeführung einer Reaktion durch Steigerung von Temperatur, Druck oder Konzentration der Reagenzien, Änderung des Rückflußverhältnisses durch höher siedende Lösungsmittel, Anwendung von Katalysatoren und Verschiebung des Gleichgewichtes. Schwierigkeiten in der Endpunktsbestimmung durch Farbumschlag des Indikators lassen sich oft durch elektrische p_H-Bestimmung umgehen; als nichtwässeriges Medium empfiehlt sich dabei z. B. Äthylenglykol und Isopropylalkohol. Knicke im Kurvenverlauf des Diagramms ergeben den richtigen Umschlagspunkt.

Bei den physikalisch-optischen Mitteln unterscheidet N. D. Coggeshall[9] zwei Hauptgruppen: einerseits die Molekularspektroskopie im Infrarotgebiet und mittels Raman-Spektrums, anderseits im Ultraviolettgebiet und mit Massenspektrograph. Die beiden Gruppen geben meistens von einander unabhängige Aussagen. Ausgezeichnete Erfolge ließen sich nach der ersten Gruppe bei der Gasanalyse von Kohlenwasserstoffgemischen und Isomeren erzielen, wobei die Lage markanter Absorptionsspitzen für jeden Mischungsanteil charakteristisch ist. Bestimmte funktionelle Gruppen, Chromophore, Doppelbindungen usw. weisen typische Lagen im Wellenband auf. Zur Aufklärung der Molekularstruktur ist die zweite Gruppe geeigneter; vor allem das Massenspektrometer wird neuerdings mit großem Erfolg herangezogen, doch können zur Untersuchung im Hochvakuum mit Elektronen-

[1] Mikrochemie **5**, 146 (1927); vgl. diese Z. **79**, 237 (1930); **91**, 63 (1933).
[2] Mikrochemie **13**, 123 (1933); vgl. diese Z. **100**, 423 (1935).
[3] Angew. Chem. **62**, 144 (1950).
[4] Ber. Dtsch. Chem. Ges. **73**, 1388 (1940).
[5] Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische, Berlin 1945 und Innsbruck 1948.
[6] R. Opfer-Schamm, Südd. Apotheker-Ztg. **89**, 269 (1949).
[7] Analytic. Chemistry **22**, 376 (1950).
[8] Analytic. Chemistry **22**, 378 (1950).
[9] Analytic. Chemistry **22**, 381 (1950).

bombardement nur Gase und Flüssigkeitsdämpfe verwendet werden, die durch eine mit Quecksilber bedeckte Frittenscheibe eingesaugt werden.

Über die verschiedenen Anwendungsgebiete der einzelnen elektrischen Titrationsmethoden verbreitet sich L. Lykken[1] z. B. zur Bestimmung von Carbonsäuren, Estern, Phenolen, Aminen, Aldehyden, Ketonen, Alkoholen, Halogen-, Schwefel-, Nitro-, Nitrosogruppen, Olefinen, Ringkohlenwasserstoffen, Peroxyden. Am bekanntesten, einfach und nicht kostspielig sind potentiometrische und Leitfähigkeitstitrationen; bei Anwendung polarisierter Elektroden (sog. Dead stop-Titration) verrät sich der Endpunkt durch plötzliches Ansteigen oder Schwinden des Stroms. In Einzelfällen findet Polarographie mit Quecksilbertropfelektrode und amperometrische Titration Verwendung, setzen aber größere Vertrautheit und umständlichere Apparaturen voraus. Die wenig benützten coulometrischen, ferner die mit Hochfrequenzoszillatoren arbeitenden elektrodenlosen Titrationen sind noch verbesserungsbedürftig und die Studien im Magnetfeld haben noch keine praktische Anwendung gefunden.

In der Analyse von Cellulosederivaten zeigt I. B. Genung[2] an einem praktischen Beispiel, wie die üblichen Methoden bei hochpolymeren Stoffen gewisse Abänderungen erfahren müssen. Die Acetylbestimmung in Suspension erfordert z. B. genaues Einhalten von Temperatur, Zeit und Alkalikonzentration. Für Mischester kommt Anwendung der Verteilungszahl in Wasser und Butylacetat zur Anwendung. Carboxyl-, Halogen-, Methoxylgruppen usw. lassen sich nach den üblichen Verfahren bestimmen. Physikalische Methoden in obigem Sinne sind wenig gebräuchlich, doch ist der Praktiker an Löslichkeits- und Viskositätsmessungen zur Prüfung der Gleichmäßigkeit der Ansätze sehr interessiert. Für die Analyse sind im allgemeinen bestimmte Grundtypen maßgebend, solange genaue Einzelheiten des strukturellen Aufbaus der Cellulosederivate noch ausstehen.

An der Aufklärung der Struktur des Penicillins hatten, wie N. R. Trenner[3] zeigt, die physikalischen Methoden einen ausschlaggebenden Anteil. Die mit rein chemischen Mitteln nicht zu treffende Entscheidung über „Oxazolon"- oder „Laktam"-formel konnte zugunsten eines β-Laktams mit Hilfe von Ultraviolett-, Infrarot- und Röntgenspektroskopie getroffen werden, wobei allerdings die benötigten Vergleichstypen erst mühsam in langwierigen Vorbereitungsarbeiten hergestellt werden mußten. H. Zellner.

Zur mikroanalytischen Bestimmung funktioneller Gruppen verwenden H. Lieb und W. Schöniger[4] unter Mitarbeit von E. Schiviz-Schivizhoffen Lithiumaluminiumhydrid, das mit allen Substanzen, die aktiven Wasserstoff enthalten, unter Entwicklung von Wasserstoff reagiert.

Zur Durchführung der Bestimmung dient der Apparat von A. Soltys[5] zur Mikrobestimmung des aktiven Wasserstoffs. Der Apparat wurde dadurch etwas abgeändert, daß man die Gasbürette in einen Glasmantel von etwa 5 cm Durchmesser einbaute. Als Lösungsmittel eignet sich Di-n-propyläther, trotzdem die Löslichkeit des Hydrids in dem Äther nur 10—15 g/100 ml beträgt. Vor jeder Versuchsreihe sind mehrfach Blindwerte zu ermitteln. Der Blindwert setzt sich zusammen aus dem Dampfdruck des Lösungsmittels, der geringen H_2-Menge infolge

[1] Analytic. Chemistry **22**, 396 (1950).
[2] Analytic. Chemistry **22**, 401 (1950).
[3] Analytic. Chemistry **22**, 405 (1950).
[4] Mikrochemie (Wien) **35**, 400 (1950).
[5] Mikrochemie **20**, 107 (1936); Berl-Lunge, Chem. techn. Untersuchungsmethoden, Ergänzungswerk I. Teil, S. 338 (Julius Springer, Berlin 1939); vgl. diese Z. **112**, 47 (1938).

Einwirkung des Hydrids auf das Lösungsmittel und der schwachen Selbstzersetzung des Hydrids. Die eigentliche Bestimmung der reaktionsfähigen Gruppen erfolgt wie die Ermittlung der Blindwerte. Man bringt 3—5 mg Probe mit Wägestäbchen in das noch warme Reaktionsgefäß, setzt das Hydrid nach Zugabe des Lösungsmittels durch einen mittels seitlichem Glasschliffstopfen drehbaren Löffels zu und bestimmt schließlich das Volumen des entwickelten Wasserstoffs.

Die Ergebnisse an einigen organischen Carbonsäuren und Phenolen stimmen gut mit den für den reaktionsfähigen Wasserstoff berechneten Werten überein.

H. Freytag.

T. Higuchi, C. J. Lintner und R. H. Schleif[1] empfehlen in einer vorläufigen Mitteilung ebenfalls die *Verwendung von Lithiumaluminiumhydrid, $LiAlH_4$, zur Bestimmung funktioneller Gruppen*. Nach Meinung der Autoren dürfte sich das Verfahren für alle reduzierbaren Gruppen (-OH, $-NH_2$, R_2CO, RCHO, RCO_2R' usw.) eignen, es ist aber vorläufig nur für Alkohol ausprobiert.

Man versetzt mit einem Überschuß an $LiAlH_4$ und titriert den unverbrauchten Rest elektrometrisch mit Alkohol zurück. Der Apparat besteht aus einem Erlenmeyer-Kolben mit Silberdraht als Indikatorelektrode, Salzbrücke und einem zweiten Silberdraht als Bezugselektrode. Die Salzbrücke besteht aus einer Lösung von LiBr in gereinigtem Tetrahydrofuran. In diese Lösung, der noch ein Tropfen Jodlösung als Depolarisator zugesetzt wird, taucht auch die Bezugselektrode. Zur Messung dient ein übliches p_H-Meter.

Man löst etwa 1 g Probe in 50 ml Tetrahydrofuran, fügt 20 ml einer Lösung von $LiAlH_4$ in Tetrahydrofuran zu, läßt einige Minuten stehen und titriert dann potentiometrisch mit einer Standardlösung von Äthyl- oder Propylalkohol in trockenem Benzol. Das Titrationsende ist durch einen sehr starken Potentialsprung gekennzeichnet. Die Differenz zwischen dem Verbrauch an Alkohol bei der Rücktitration und bei einem Blindversuch ergibt stöchiometrisch die Menge Substanz, die mit $LiAlH_4$ reagiert hat. Das Verfahren gab für Isobutylalkohol auf 0,3% stimmende Werte.

A. Kurtenacker.

Die Bestimmung von Acetylenverbindungen, die gewöhnlich durch Fällung als Silbersalz vorgenommen wird, stößt, wie I. Marszak und M. Koulkes[2] ausführen, mitunter auf Schwierigkeiten, z. B. bei Anwesenheit von Aldehyden oder infolge leichter Löslichkeit des Silbersalzes in Wasser oder Alkohol. Das läßt sich vermeiden, wenn man die Umsetzung nicht mit einem gelösten, sondern mit einem festen schwerlöslichen Silbersalz durchführt, und nicht das gebundene Silber, sondern die frei gewordene Säure bestimmt. Silberbenzoat in wäßriger Suspension erwies sich als geeignet. Für 1 Acetylengruppe wird 1 Mol Benzoesäure frei.

70—80 ml einer etwa 1%igen wäßrigen Lösung von Natriumbenzoat fällt man mit 25 ml einer 0,1 n Silbernitratlösung. Dazu gibt man die wäßrige oder alkoholische, gegen Phenolphthalein neutrale Lösung von 50—100 mg genau abgewogener Acetylenverbindung, so daß schließlich eine 0,0006—0,0008 mol. Konzentration erreicht ist. Man schüttelt auf der Maschine mindestens 10 min lang, filtriert auf einem Büchner-Trichter ab und wäscht mehrmals mit Wasser und zum Schluß mit Alkohol. Zum Filtrat setzt man 4 ml etwa 5%ige Natriumchloridlösung und titriert mit 0,1 n Lauge und Phenolphthalein. — In einer Anzahl verschiedenartiger Acetylenverbindungen wurden 99,1—100,6% des angewandten Acetylens gefunden.

H. Zellner.

---

[1] Science (Lancaster, Pa.) **111**, 63 (1950).

[2] Bull. Soc. chim. France **1950**, 364.

Eine Mikromethode für die Bestimmung von Pentosen durch photoelektrische Spektrophotometrie geben Sonia Dunstan und A. E. Gillam[1] an. Der Zucker wird durch 85%ige Phosphorsäure bei 170° zu Furfurylaldehyd dehydriert und der Aldehyd durch Dampfdestillation im Vakuum entfernt. Im Destillat wird die Lichtabsorption bei 2785 Å gemessen und aus der Extinktion die Zuckerkonzentration berechnet. Die Destillationsapparatur besteht vollständig aus Glas. Xylose gibt eine Ausbeute von 88%, Ribose und Arabinose von 65 und 59%, Galakturonsäure von 22%. Unter Berücksichtigung dieser Ausbeuten kann der Zuckergehalt aus einer Eichkurve entnommen werden. K. Hinsberg.

Methylchlorid. *Zur Bestimmung von Spuren Wasser in Methylchlorid* leitet man das Gas nach H. Guérin[2] durch Magnesiumnitrid, fängt das nach der Gleichung: $Mg_3N_2 + 6H_2O = 2NH_3 + 3Mg(OH)_2$ entwickelte Ammoniak in titrierter Säure auf und bestimmt deren Überschuß durch Titration mit Lauge.

Durchführung: Das zu untersuchende Methylchlorid wird zunächst in ein einseitig geschlossenes, 25 mm weites, mit völlig trockenem Bimsstein und gepulvertem Magnesiumnitrid gefülltes Rohr geleitet, das in einem Dewar-Gefäß auf —25° gekühlt wird. Wenn sich etwa 30 g Methylchlorid kondensiert haben, verschließt man die Öffnung des Rohres mit einem doppelt durchbohrten Stopfen, der Ein- und Ableitungsrohr für Gase enthält. Das Ableitungsrohr führt in eine leere Sicherheitsflasche und von dort zu 2 Absorptionsgefäßen, die mit 10 ml 0,1 n Schwefelsäure und 25 ml Wasser beschickt sind. Man läßt nun das Methylchlorid langsam (innerhalb 3 Std) verdampfen und treibt die letzten Reste nach Herausnehmen des Rohres aus dem Dewar-Gefäß mittels eines trockenen Luftstromes durch die Vorlagen. Schließlich titriert man den Säureüberschuß in den Vorlagen mit 0,1 n Lauge zurück.

Soll auch der *Alkoholgehalt* des Methylchlorids bestimmt werden, so läßt man dieses durch ein gewogenes, mit Schwefelsäure-Bimsstein gefülltes U-Rohr streichen. Die Gewichtszunahme des U-Rohres entspricht nach Abzug des Wassergehaltes dem Gehalt an Alkohol. U. Feldmann.

Zur Bestimmung von Dimethyläther in Methylchlorid benutzen E. B. Claiborne und M. C. Fuqua[3] die Messung der Ultrarot-Absorption. Die ultrarote Absorption von Dimethyläther hat 2 charakteristische Maxima bei 1200 und 1180 cm^{-1}. Um Fehlerquellen durch die Überlagerung der Absorption durch die von Isobutylen berücksichtigen zu können, wird dessen Absorptionsmaximum bei 875 cm^{-1} gleichzeitig ausgemessen. Zur Bestimmung kleiner Mengen von Dimethyläther in Methylchlorid ist eine chemische Anreicherung erforderlich, für die eine Arbeitsvorschrift gegeben wird. J. van Calker.

Ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Chloroform und Bromoform beschreiben J. G. Hanna und S. Siggia[4]. Durch Reaktion mit Alkali in Gegenwart von Anilin werden die Halogene in Alkalihalogenid übergeführt. Das Halogen-Ion wird dann wie üblich mit $AgNO_3$ bestimmt. Störungen der spezifischen Reaktion verursachen Oxalsäure, mit Alkali verseifbare Halogenverbindungen und einzelne Verbindungen, die bei der Silbersalzfällung mitgerissen werden, wie Naphthoesäure, Naphthalinsulfosäure, sowie Verbindungen mit Acetylen- und Mercaptangruppen.

Ausführung: Die zu untersuchende Probe soll etwa 0,0007 Mole Chloroform oder Bromoform enthalten. Wegen der Flüchtigkeit des Chloroforms wägt man die zehnfache Menge in ein 5 ml Methanol enthaltendes Wägegläschen, überspült in

[1] J. chem. Soc. (London) Suppl.-Nr. **1**, 140 (1949).
[2] Chim. anal. **31**, 245 (1949).
[3] Analytic. Chemistry **21**, 1165 (1949).
[4] Analytic. Chemistry **22**, 569 (1950).

einen 100 ml-Meßkolben und füllt mit Methanol zur Marke auf. Man pipettiert 10 ml davon mit eintauchender Spitze in ein Gemisch von 5 ml Anilin, 25 ml 5%ige Natronlauge und 50 ml Methanol, das sich in einem 250 ml-Kolben befindet und kocht etwa 2 Std lang am mindestens 60 cm langen Rückflußkühler, wobei alle ½ Std der Kühler mit wenig Methanol durchgespült wird. Dann neutralisiert man die Mischung mit konz. Salpetersäure gegen Lackmus, gibt einen Überschuß von 5 ml Säure dazu, versetzt mit einer Lösung von 10 g Silbernitrat in 25 ml Wasser, koaguliert in der Hitze, kühlt, saugt im Glasfiltertiegel ab, wäscht mit Methanol, sodann mit Äther, erhitzt im Ofen 1 Std auf 90° und wägt.

H. Zellner.

Die Hehnersche Bichromatmethode zur Bestimmung des Glycerins wurde von L. Habicht[1] in bezug auf die Beseitigung der störenden oxydierbaren Beimengungen des Glycerins verbessert. Es wurde gefunden, daß niedere wasserlösliche Fettsäuren, die weder durch Ag-, noch durch Pb-Salze abgeschieden werden, einen zu hohen Bichromatverbrauch ergeben. Diese Fettsäuren können durch mehrmaliges Ausziehen mit Äther entfernt werden. Die Hehnersche Methode wurde daher so modifiziert, daß auf eine Reinigung mit Ag-carbonat verzichtet und nur mit basischem Pb-acetat vorgeklärt wurde. 100 ml der geklärten Lösung wurden mit 100 ml Äther ausgeschüttelt, die Fettsäuren daraus mittels Alkali in Wasser aufgenommen, der Verdunstungsverlust des Äthers wurde ergänzt und der Äther zu 3—5maligen weiteren Ausschüttelungen des Glycerins verwendet. Der durch Ausäthern bewirkte Glycerinverlust kann nach Blindversuchen vernachlässigt werden, vielleicht liegt eine Kompensation mit den Fehlern vor, die durch immer noch vorhandene oxydable Verunreinigungen verursacht werden.

Die modifizierte Hehner-Methode wurde zur Ermittlung der Hydroxylzahl in Spaltfettsäuren benutzt (Mono- und Diglyceride). Da die Summe der Ester- und OH-Gruppen im Glycerinmolekül sich stets zu 3 ergänzt, gilt für die molare Konzentration von gebundenem Glycerin in einem Glyceridgemisch $g = (e + h)/3$, wenn e und h die molaren Konzentrationen der Ester und OH-Gruppen bedeuten. Zwischen e und h bzw. der Ester- (E) und Hydroxylzahl (H) gelten die Beziehungen $E = 56{,}1 \cdot e$ und $H = 56{,}1 \cdot h$. Der Prozentgehalt des Glycerins $G = 9{,}2 \cdot g$. Nach Umformung erhält man die Formel $H = 18{,}24 \cdot G - E$. Oxyfettsäuren dürfen nicht vorliegen oder müssen gesondert bestimmt werden. H. Freytag.

Den Nachweis von Glykolen in Glycerin nach E. Kröller[2] hat R. Neu[3] studiert und dabei die Grenzen der Nachweismöglichkeit bei einzelnen Glykolen aufgezeigt. Glycerin läßt sich von Glykol dadurch unterscheiden, daß es mit Pyrogallol-Schwefelsäure eine kirschrote Färbung liefert, während Glykol nur zu einer Gelbfärbung führt. Dabei wird die wäßrige Lösung des Glycerins mit einer frisch bereiteten Lösung von 5% Pyrogallol in konz. Schwefelsäure versetzt und schwach erwärmt. Weiterhin läßt sich Glykol dadurch nachweisen, daß nach Oxydation in saurer Lösung mit Kaliumpermanganat nach Zugabe von Kupfersulfat ein hellgraublauer Niederschlag erhalten wird. Kröller gibt zur wäßrigen Lösung des Glykols einen Tropfen verdünnter Schwefelsäure und 1—2 ml 3%ige Kaliumpermanganatlösung, filtriert nach erfolgter Oxydation von Braunstein ab und fügt zum Filtrat 1 ml 5%ige Kupfersulfatlösung zu.

R. Neu hat die Brauchbarkeit der Methode bestätigt und bemerkt, daß es wesentlich ist, daß die verdünnte Schwefelsäure, die vor der Oxydation zugesetzt

[1] Fette u. Seifen **52**, 174 (1950).

[2] Deutsche Lebensm.-Rundschau **45**, 46 (1949).

[3] Pharmazie **5**, 217 (1950).

wird, eine Konzentration von 5% hat. Bei Glykolgehalten von 0,8—1,4% sind schon 2—3 Tropfen der 3%igen Kaliumpermanganatlösung ausreichend, die Oxydation nimmt dann bei Zimmertemperatur 40—50 min in Anspruch. Das Volumen der Lösung betrug jeweils 5 ml. Bei Äthylenglykol lassen sich so noch 0,4% in Glycerin, bei 1,2-Propylenglykol 1,2% und bei 1,4-Butylenglykol noch 2% in Glycerin nachweisen.

Das Verfahren hat Bedeutung beim Nachweis des als giftig erkannten Glykols in kosmetischen und pharmazeutischen Präparaten. L. Acker.

Zur amperometrischen Titration von Mischungen primärer und tertiärer Mercaptane haben I. M. Kolthoff und W. E. Harris[1] eine neue Methode beschrieben. Grundsätzlich reagieren alle Mercaptane in ammoniakalischer Lösung mit Silbernitrat gleichartig im Molverhältnis 1 : 1. Eine darauf aufbauende amperometrische Titration der Mercaptane wurde früher beschrieben[2]. Bei Oxydation durch Jod reagieren Mercaptane unterschiedlich: primäre werden zu Disulfid, tertiäre zu Sulfenyl-Jodid umgesetzt (Molverhältnis Mercaptan zu Jod wie 1 : 0,5 bzw. 1 : 1). Sie lassen sich daher einzeln ebenfalls an der rotierenden Platinelektrode amperometrisch titrieren. Im Gemisch tritt zusätzliche Bildung eines gemischten Disulfids ein, so daß eine quantitative Bestimmung mit Jod dann nicht möglich ist. Untersuchungen haben jedoch ergeben, daß diese Nebenreaktion durch Mercaptid-Bildung mit Blei-Ionen fast vollständig unterdrückt werden kann, so daß praktisch folgendes Verfahren anwendbar ist:

A. Zunächst wird das Mercaptangemisch (1—40 mg) mit Silbernitrat amperometrisch titriert[2].

B. Eine weitere Probe, die höchstens 5 mg Mercaptan enthalten darf, wird mit 95%igem Äthylalkohol auf 100 ml verdünnt und nach Zugabe von 1 ml mol Bleinitrat- oder Bleiperchlorat-Lösung mit mol Überchlorsäure auf einen Säuregehalt von 0,01 m gebracht. Diese Lösung wird mit 0,005 n äthylalkoholischer Jodlösung an der rotierenden Platinelektrode titriert, die über ein Mikroamperemeter mit der gesättigten Kalomelelektrode kurzgeschlossen ist. Erst bei Jodüberschuß macht sich mit steigendem Überschuß ein rasch anwachsender Stromfluß bemerkbar, dessen Beginn den Endpunkt der Titration kennzeichnet. Aus den Titrationen nach A und B läßt sich dann unschwer der Gehalt an tertiärem Mercaptan berechnen.

Die besten Ergebnisse werden erhalten, wenn die Gesamtkonzentration klein ist. Bei größeren Gehalten sind die Ergebnisse zu niedrig, da das gebildete Jodid die Genauigkeit der Titration vermindert und da offenbar auch aus tertiären Mercaptanen mit der Zeit Disulfide gebildet werden. Oxydierende Substanzen stören. Bei Anwesenheit von Stoffen, die mit Blei-Ionen reagieren, ist ein ausreichender Überschuß an Bleilösung erforderlich.

Sekundäre Mercaptane reagieren je nach Konzentration der Lösung mit 0,5 bis 1 Mol Jod je Mol Mercaptan, so daß die Ergebnisse für eine quantitative Analyse nicht verwendbar sind. K. Cruse.

Nach N. Strafford, F. R. Cropper und A. Hamer[3] gibt die *amperometrische Bestimmung von Mercaptanen in ammoniakalischer Lösung* mit Silbernitratlösung nach I. M. Kolthoff und W. E. Harris[4], immer um einige Prozente zu niedrige Resultate, während bei der jodometrischen Bestimmung, der Titration mit Alkali-

[1] Analytic. Chemistry **21**, 963 (1949).

[2] I. M. Kolthoff und W. E. Harris, Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **18**, 161 (1946); vgl. diese Z. **128**, 319 (1948).

[3] Analyst (London) **75**, 55 (1950).

[4] Ing. Eng. Chem. Anal. Edit. **18**, 161 (1946); vgl. diese Z. **128**, 319 (1948).

lauge und der potentiometrischen Titration in neutraler Lösung richtige Werte erhalten werden. Die Verfasser führen die Fehler auf den in der Silbernitratlösung und in der ammoniakalischen Athanollösung gelösten Sauerstoff zurück, der eine Oxydation des Mercaptans bewirkt. Eine Abhilfe wurde bisher nicht gefunden. Man müßte in neutraler Lösung arbeiten. A. KURTENACKER.

Zur Bestimmung von Senfgas in wäßrigen Lösungen benutzt C. B. ALLSOPP[1] die Reaktion mit Jodplatinat. Es bildet sich freies Jod, man überführt in blaue Jodstärke und mißt deren Farbintensität mit Rotfilter bei 650 –700 mμ. Stärke muß in genügendem Überschuß vorhanden sein. Die Intensität der blauen Farbe verändert sich mit der Zeit, ist aber genügend lange konstant um die Messung durchzuführen. Die Ergebnisse sind reproduzierbar mit einem Fehler von 1—2% bei einem Gehalt der Lösung an Senfgas bis zu 0,05 mg/ml.

Jodplatinat-Lösung: Man fügt zu 1 ml 5%iger Platinchloridlösung 5,3 ml frisch hergestellter 5%iger jodfreier Natriumjodidlösung und verdünnt mit Wasser auf 180 ml.

Standardsenfgaslösung: Genau 0,06 g reines flüssiges β, β'-Dichlordiäthylsulfid werden in ein geschlossenes Gefäß eingewogen, 2,5 ml Eisessig und 2,5 ml Wasser werden zugefügt und die Lösung wird 24 Std stehengelassen. Dann wird auf 50 ml verdünnt und gut geschüttelt. Diese Lösung wird mit 5%iger Essigsäure soweit verdünnt, daß eine Endkonzentration von 0,05 mg Senfgas pro ml erreicht wird. Aus dieser Standardsenfgaslösung stellt man eine Reihe von Lösungen mit Gehalten von 0,005—0,05 mg/ml her und mißt sie im Absorptiometer gegen eine Blindprobe, die kein Senfgas enthält. Aus den erhaltenen Werten wird die Kurve gezeichnet, die fast geradlinig verläuft, so daß sie lineare Interpolation gestattet. *Arbeitsgang:* Man gibt 10 ml Senfgaslösung bzw. 10 ml 5%ige Essigsäure und je 2 ml Jodplatinat-Lösung jeweils in einer graduierten Proberöhre zusammen und schüttelt. Dann gibt man 2 ml 1%ige Stärkelösung in jede Röhre und notiert die Zeit. Der Inhalt der Röhren wird durch mehrmaliges Umdrehen vermischt. 4—5 min nach Zugabe der Stärke wird die optische Dichte der Lösungen, die man in zwei 1 cm-Zellen des Meßgerätes übergeführt hat, mit Rotfilter unter Verwendung der Jodplatinat-Lösung als Vergleichslösung abgelesen. Die Lösungen mit unbekanntem Senfgehalt werden mit 5%iger Essigsäure so verdünnt, daß sie etwa zwischen 0,01 und 0,025 mg Senfgas pro ml enthalten, und dann wie die Standardlösungen behandelt. An Hand der Eichkurve wird der genaue Gehalt ermittelt.

K. H. LICHTENBERGER.

Die Bestimmung von Äthylalkohol in Äthyläther erfolgt nach J. LAMOND[2] mit Hilfe von Cer(IV)-ammoniumnitrat. 667 g $(NH_4)Ce(NO_3)_6$ werden in 1 l Wasser gelöst, die Lösung wird, falls trübe, filtriert. 50 ml des zu untersuchenden Äthers werden im Scheidetrichter mit dreimal 15 ml Wasser ausgezogen, die Ausschüttelungen in einem 50 ml-NESSLER-Meßzylinder vereinigt. In einen zweiten füllt man 40 ml destilliertes Wasser und 5 ml Reagens. Die gleiche Menge gibt man dem wäßrigen Auszug zu und titriert rasch den Inhalt des zweiten Zylinders mit einer Lösung von 3 g Äthylalkohol in 100 ml Wasser. Entspricht die Färbung der Blindprobe beinahe der der Originalprobe, so stellt man die Inhalte beider Zylinder vor Beendung der Titration auf gleiches Volumen ein. Bei Farbgleichheit ergibt sich dann der Alkoholgehalt in g/100 ml aus der Anzahl verbrauchter ml 3%iger Alkohollösung (a) · 0,06 oder in g/100 g zu (a · 0,06)/0,72. Bei Alkoholmengen von 0,10 bis 0,20% sind die Werte befriedigend (Fehler 3% bei 0,10% Alkohol). 0,01% sind

[1] Analyst. (Lond.) **75**, 281 (1950).

[2] Analyst. (Lond.) **74**, 560 (1949).

so faßbar. — Äther läßt sich durch Waschen mit einer 10%igen NaCl-Lösung völlig von Äthylalkohol befreien. H. Freytag.

Zur permanganometrischen Bestimmung von Formaldehyd und Ameisensäure verfahren A. S. Molotkowa und W. K. Solotuchin[1] wie folgt: Die Substanz wird in sodaalkalischer Lösung mit einer gemessenen überschüssigen Menge 0,1 n Permanganatlösung versetzt und 20—30 min bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Hierauf wird mit Schwefelsäure angesäuert, eine gemessene überschüssige Menge 0,1 n Lösung von Mohrschem Salz zugegeben und der Überschuß mit 0,1 n Permanganatlösung zurücktitriert. Der Titer der Permanganatlösung wird in einem Blindversuch in gleicher Weise bestimmt. Dabei fanden die Verfasser den gleichen Wert wie durch direkte Titration von Natriumoxalat in saurer Lösung, wodurch die Beständigkeit des Permanganats in sodaalkalischer Lösung unter den Versuchsbedingungen bewiesen ist. Wenn Formaldehyd und Ameisensäure nebeneinander zur Bestimmung vorliegen, findet man in der beschriebenen Weise die Summe der beiden Substanzen. Bestimmt man den Gehalt an Formaldehyd jodometrisch nach Romijn, so kann man die Menge der Ameisensäure aus der Differenz der beiden Werte berechnen. Die Bestimmung ist auch in Gegenwart von Essigsäure, Benzoesäure und anderen mit Permanganat nicht oxydierbaren Säuren ausführbar, deren Menge aus der Gesamtacidität durch Abzug der oxydimetrisch bestimmten Ameisensäure gefunden werden kann. Methylalkohol wird unter den gleichen Bedingungen nur unvollständig oxydiert. W. Antoni.

Die Trennung normaler gesättigter Fettsäuren nach der Verdrängungsanalyse behandeln Ralph T. Holmann und Lennart Hagdahl[2]. Zur Ausführung wurde ein modifiziertes Tiselius-Claesson-Gerät zur interferometrischen Adsorptionsanalyse verwendet[3], versehen mit einer 76 mm-Küvette sowie den Filtern und dem Mischer nach Hagdahl[4]. Adsorbens war ein Gemisch von 1 Teil Darco G-60 und 2 Teilen Hyflo Super-Cel. Die Säulen wurden mit einem Druck von etwa 2,8 kg je cm^2 und einer Geschwindigkeit von etwa 10—20 ml je Std betrieben. Als Lösungsmittel wurden solche Gemische gewählt, die die Verdrängungsfettsäure in der gewünschten Konzentration nahe der Löslichkeitsgrenze lösen können. Dieses Gemisch diente sowohl zum Durchwaschen der Säule vor ihrer Benutzung, als auch zum Lösen der Probe und der Verdrängungsfettsäure. Die Verdrängungsdiagramme wurden, falls Wasser das Lösungsmittel war, durch Titration der Säuren ebenfalls gewonnen.

Die C_1—C_6-Säuren (Ameisen- bis Capronsäure) wurden mit Wasser getrennt, Verdränger 0,4%ige Lösung von Capronsäure. C_6—C_{12}-Säuren (bis Laurinsäure) wurden mit 50 Vol.-%igem, (Verdränger 2,0%ige Lösung von Laurinsäure,) die C_{12}—C_{14}-Säuren (bis Myristinsäure) mit 65 Vol.%igem Alkohol getrennt, (Verdränger 1,0%ige Lösung von Myristinsäure) und die Trennung von Myristin-, Pentadecyl- und Palmitinsäure mit 80 Vol.-%igem Alkohol vollendet, Verdränger 1,0%ige Lösung von Palmitinsäure. Für die Reihe Palmitin- bis Arachinsäure wurde eine Lösung von 22 Vol.-% Chloroform in Alkohol mit 1%iger Lösung von Behensäure als Verdrängungssubstanz gewählt. H. Freytag.

Die Mikrobestimmung ungesättigter Fettsäuren durch Alkali-Isomerisation nach L. C. Berk, N. Kretchmer, R. T. Holman und G. O. Burr[5] beruht auf der Tatsache, daß durch die Alkalibehandlung von Linol-, Linolen- und Arachidonsäure

[1] Zavodskaja Laboratorija (Betriebslab.) **31**, 1284 (1949).
[2] J. of biol. Chem. **182**, 421 (1950).
[3] Ark. Kem., Mineral. o. Geol. **15 B**, 18 (1942).
[4] Acta chem. Scand. **2**, 574 (1948).
[5] Analytic. Chemistry **22**, 718 (1950).

Fettsäuren mit charakteristischen UV-Absorptionsbanden entstehen. Das vielfach verwendete KOH in Äthylenglykol hat den Nachteil, daß hierbei die Untergrundabsorption mitentstehender Stoffe die Bestimmung stört. Die Verfasser wenden daher wäßriges Alkali bei hoher Temperatur und hohem Druck an.

Die Dampfbehandlung erfolgt in einer 63 cm langen Bombe (Durchmesser 10 cm) aus rostfreiem Stahl mit Metallthermometer und einer Haltevorrichtung für Tiegel. Ein Kupferrohr mit mehreren Öffnungen führt den Dampf ein, der mit Hilfe eines Nadelventils reguliert werden kann. Ein weiteres Ventil dient zum Ablassen des Kondensats. Die Beheizung erfolgt mit Hilfe hochgespannten Dampfs, der in einer besonderen Apparatur erzeugt wird.

Fettsäuren oder Öl werden in einer solchen Menge abgewogen, daß nach dem Auflösen in einer Mischung von reinem Alkohol und Äther (3 : 1) ungefähr 100 μg im ml vorliegen. Hydrochinon (als Antioxydans) wird in einer Menge von 0,1%, bezogen auf die Fettsubstanz, zugegeben. Man überführt davon jeweils 1 ml in die Nickeltiegel und fügt ohne vorheriges Verdampfen des Lösungsmittels 1 ml 6%ige wäßrige Kalilauge zu. Blindproben mit der Alkoholäthermischung und der Kalilauge werden zugleich angestellt. Für jede Bestimmung sind 2 Blindproben und 6 Proben vorzusehen. Die Nickeltiegel werden mit Nickeldeckeln abgedeckt. Man schließt die Bombe und bringt sie auf eine Temperatur von 100° durch Einleiten von Dampf, wobei die Alkohol-Ätherdämpfe durch das Auslaßventil noch entweichen können. Dann wird auch dieses Ventil geschlossen und die Temperatur auf 180° gesteigert. Diese Temperatur wird 15 min aufrechterhalten. Anschließend wird der Dampf abgelassen und die Bombe mit Wasser gekühlt. Man spült den Inhalt der Tiegel mit Wasser in einen 10 ml-Meßkolben und füllt mit Wasser auf. Die Messungen werden im Beckman-Spektrophotometer sofort anschließend durchgeführt. Die Absorption bei 2700 Å und 3025 Å wird dabei herangezogen, wenn die Fettsäuren in Gemischen vorliegen. Nach Angaben der Verfasser lassen sich keine Konstanten für die Absorption der einzelnen Säuren angeben, da der Grad der Konjugation weitgehend abhängig ist von der Konstruktion der Apparatur, so daß sogar nach Reparaturen die Werte für die einzelnen Säuren neu bestimmt werden mußten. Die Verfasser haben sich dieses Verfahrens mit Erfolg bei der Charakterisierung der Fraktionen des *Leberfettes* bedient. L. Acker.

Zur raschen Analyse von organischen Salzen, welche einen wasserlöslichen anorganischen Bestandteil enthalten (Alkalisalze organischer Säuren, Sulfate oder Chloride von Aminen) sättigen R. H. Robinson und R. P. Tansey[1] die wäßrige Lösung der Probe (etwa 0,5 g Probe in 25 ml Wasser) mit festem NaCl oder $NaNO_3$, fügen 50—100 ml eines geeigneten Lösungsmittels ($CHCl_3$, Äther) für die freigesetzte organische Säure oder Base zu und titrieren den in der wäßrigen Phase verbliebenen anorganischen Bestandteil mit Lauge oder Säure. Man benutzt 0,1 n Schwefelsäure mit Bromkresolgrün als Indikator. Alkaloidsalze titriert man mit 0,1 n Natronlauge gegen Metakresolpurpur oder Phenolphthalein. H. Freytag.

Ein colorimetrisches Bestimmungsverfahren langkettiger Alkylsulfate in verdünnten Lösungen arbeiteten F. Karush und M. Sonenberg[2] aus. Die neue Methode beruht auf der Bildung von gefärbten Komplexen aus Pararosanilinhydrochlorid und den Alkylsulfaten und ihrer Extraktion mit einem organischen Lösungsmittel. Es können so $5 \cdot 10^{-6}$ mol Lösungen mit einer Genauigkeit von etwa 2% analysiert werden. Das Verfahren ist nicht auf die Alkylsulfate allein

[1] J. Amer. pharmaceut. Assoc. Scient. Edit. **39**, 389 (1950).

[2] Analytic. Chemistry **22**, 175 (1950).

beschränkt, sondern zweifellos auch bei anderen starken organischen Säuren mit relativ großen unpolaren Gruppen anwendbar.

Zur Ausführung der Bestimmung wird eine $4 \cdot 10^{-4}$ mol Lösung des Pararosanilins in 0,025 mol Phosphatpuffer (p_H 6,1) hergestellt. Diese Lösung extrahiert man mehrmals mit dem zur Analyse gebrauchten Lösungsmittel solange, bis die Färbungsintensität unverändert bleibt. Als Lösungsmittel eignet sich am besten ein Gemisch von 50 Vol% Chloroform und 50 Vol% Äthylacetat. Eine alkalische Behandlung des Gemisches erwies sich als unnötig. Die spektrale Absorption wurde im KLETT-SUMMERSON-Colorimeter mit Grünfilter gemessen. Hierbei zeigte sich, daß die Absorption weichen Glases, wie es für die Meßbehälter verwendet wird, zu relativ hohen Blindwerten führt. Deshalb wurden Colorimeterröhren aus Pyrexglas benutzt, mit 14,0 ± 0,1 mm äußeren Durchmesser. Sie wurden vor Gebrauch 1 Std lang mit n Salzsäure ausgekocht und mit destilliertem Wasser ausgespült, dann im Schrank 10—15 min getrocknet. 8—9 Proben können mit 3 Blindproben auf einmal analysiert werden. In jede Röhre gibt man 1 ml der Pararosanilinlösung und soviel von der zu untersuchenden Alkylsulfatlösung im gleichen Puffer (p_H 6,1), daß 4 ml nicht überschritten werden. Man verdünnt auf 5 ml. Die Pufferkonzentration soll dann 0,025 mol Phosphat betragen. Zur Extraktion verwendet man 5 ml des Lösungsmittelgemisches, verschließt die Röhren (Glasschliff) und schüttelt mit der Hand etwa 50 mal. Dann zentrifugiert man einige Minuten. Die vom Komplex gefärbte Lösungsmittelphase wird nun gegen das Lösungsmittelgemisch selbst colorimetriert. Eichkurven für Octyl-, Decyl- und Dodecylsulfat werden mitgeteilt, aus denen die Konzentration des Alkylsulfates zu entnehmen ist.

H. FREYTAG.

Die titrimetrische Bestimmung von Natriumalkylsulfaten nach TH. HEKKER und A. W. M. SCHETS[1] beruht auf der Beobachtung, daß das chloroformlösliche Salz von Methylenblau mit Natriumalkylsulfat durch Zugabe von kationaktiven Stoffen zerlegt wird unter Freiwerden von Methylenblau, so daß das Fortschreiten der Titration am Übergang der Farbe von der Chloroformlösung nach der wäßrigen Schicht verfolgt werden kann. Es wird dabei folgendermaßen vorgegangen:

In einem Meßkolben von 2 l Inhalt wird soviel von der zu untersuchenden Substanz gelöst, daß bei Einhalten der nachstehenden Verdünnungen etwa 10 ml einer 1‰igen Cetylpyridiniumbromidlösung verbraucht werden. 20 ml der zu untersuchenden Lösung, 30 ml Wasser, 25 ml Methylenblaulösung (0,003% Methylenblau, 1,2% H_2SO_4, 5% Na_2SO_4) und 15 ml Chloroform werden in einen ERLENMEYER mit eingeschliffenem Stöpsel übergeführt. Aus einer Bürette läßt man nun Cetylpyridiniumbromidlösung in Mengen von 2 ml zufließen, worauf jedesmal kräftig geschüttelt wird. Zu Beginn bildet sich eine starke Emulsion. Nach Aufhören der Emulsionsbildung fügt man jeweils nur noch 0,3 ml zu, bis sich die obere Schicht hellblau färbt. Der Endpunkt der Titration ist erreicht, wenn die untere Schicht deutlich heller ist als die obere.

Der Titer der Cetylpyridiniumbromidlösung wird mit Hilfe von 0,1 n Kaliumbichromatlösung bestimmt (Abfiltrieren des gebildeten, unlöslichen Chromats, Titrieren des Überschusses mit Thiosulfat). Aus den verbrauchten ml des kationaktiven Stoffes läßt sich bei Kenntnis des mittleren Molekulargewichts des Natriumalkylsulfats dessen Gehalt errechnen.

L. ACKER.

Der Phosphatid-Phosphor wird von J. M. R. BEVERIDGE und S. E. JOHNSON[2] nach einer einfachen genauen Methode bestimmt, die auf einer solchen Zerstörung des Phosphatids beruht, daß das für anorganischen Phosphor übliche colorimetrische

[1] Chem. Weekbl. **45**, 582 (1949).

[2] Canad. J. Res. (Sect. E) **27**, 159 (1949).

Verfahren anwendbar ist. Die durch Reduktion des Phosphomolybdänsäure-Komplexes erhaltene Blaufärbung ist 12 Std beständig, gehorcht dem BEERschen Gesetz im 0–65 μg P entsprechenden Bereich und besitzt bei 820—830 mμ eine charakteristische Absorption.

Ausführung: 1 ml konzentrierter Schwefelsäure fügt man der Phosphatid-Einwaage (bis zu 1 mg, äquivalent etwa 4 μg P) zu, erhitzt 5 min über der kleinen Flamme eines Mikrobrenners und versetzt, unter jedesmaligem Schütteln, mit 2 Tropfen 30%igem Wasserstoffperoxyd (frei von P). Das Erhitzen wird 10 min lang fortgesetzt, dann kühlt man ab, gibt 9 ml Wasser zu und überträgt mittels 15 ml Wasser in einen 50ml-Meßkolben. Hierauf fügt man 20 ml des frisch bereiteten Molybdat-Hydrazinsulfat-Reagenses zu (nach D. F. BOLTZ und M. G. MELLON[1] mischt man 25 ml einer Lösung von 2,5 g Natriummolybdat-dihydrat mit je 100 ml 10 n Schwefelsäure mit 10 ml einer Lösung von 0,15 g/100 ml Hydrazinsulfat und ergänzt mit Wasser zu 100 ml). Man füllt zur Marke auf, schüttelt, öffnet den Stopfen und stellt den Kolben für 10 min ins siedende Wasserbad. Dann kühlt man rasch durch Einstellen in kaltes Wasser und mißt binnen 24 Std die Durchlässigkeit. Leerbestimmungen sind durchzuführen mit 1 ml konzentrierter Schwefelsäure und 2 Tropfen Wasserstoffperoxyd. H. FREYTAG.

Die Titration organischer Basen, die in wäßriger Lösung versagt, läßt sich nach J. S. FRITZ[2] in Dioxanlösung mit Perchlorsäure in vielen Fällen durchführen. Dies gilt z. B. für heterocyklische Basen (Pyridin, Phenanthrolin, Brucin usw.) und aliphatische Amine, dagegen nicht für die schwachen aromatischen Basen. Man benützt als Indikatoren vorteilhaft p-Xylenolblau oder Methylrot in Dioxan- bzw. Ätherlösungen. Wasser und Alkohol stören die Titration, dagegen sind Ketone, Aldehyde, Kohlenwasserstoffe, Nitrobenzol und die meisten Carbonsäuren ohne Einfluß. Mit Perchlorsäure entstehende Ausfällungen stören nicht, ebensowenig unvollkommene Lösungen der Basen, wenn langsam titriert und gerührt wird. Eine Einwaage von etwa 0,2—0,4 g wird mit 25—50 ml Dioxan oder Äther gelöst, mit 2 Tropfen Indikator versetzt und mit 0,1 n Perchlorsäure titriert, die man durch Auflösen von ungefähr 8,4 ml 72%iger Perchlorsäure in 1 l Dioxan bereitet und mit Diphenylguanidin eingestellt hat. H. ZELLNER.

Zur Mikrountersuchung von Hydrochloriden, Hydrobromiden und Jodmethylaten organischer Basen titrieren G. KAINZ und M. PÖHM[3] das ionogen gebundene Halogen mit Silbernitratlösung unter Verwendung von Dichlorfluorescein als Adsorptionsindikator. Die Titration muß in 96%igem Alkohol bei p_H 6,3–7,0 erfolgen, da der Indikator nur unter diesen Bedingungen einen scharfen Farbenumschlag zeigt. In saurer Lösung ist der Indikator farblos, bei p_H 6,3–7,0 beginnt er zu fluorescieren, so daß man ihn auch zur Einstellung des günstigsten p_H-Wertes benutzen kann. Je mehr Wasser im Titrationsendpunkt vorhanden ist, umso unschärfer wird der Farbumschlag. Für Chloride dient eine 0,01 n, für Bromide und Jodide eine 0,005 n Silbernitratlösung. Die Maßflüssigkeiten werden mit KCl bzw. KBr, die bei 500° C getrocknet wurden, eingestellt. Dichlorfluorescein wird in 70%igem Alkohol gelöst (0,1 g in 100 ml + 2,5 ml 0,1 n NaOH). Die Pufferlösung ist 0,1 n in bezug auf Eisessig und Natriumacetat.

Ausführung: Zur Chlorbestimmung werden etwa 3–4 mg, zur Brombestimmung bis 5 mg und zur Jodbestimmung bis zu 7 mg Substanz in 5—10 ml 96%igem Äthylalkohol gelöst, notfalls unter Erwärmung. Die Lösung ist vor dem Titrieren

[1] Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **19**, 873 (1947).
[2] Analytic. Chemistry **22**, 578 (1950).
[3] Mikrochemie (Wien) **35**, 189 (1950).

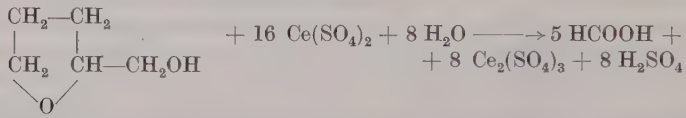
wieder auf Zimmertemperatur abzukühlen. Es werden dann 2—3 Tropfen Indikatorlösung zugefügt. Wenn Entfärbung eintritt, wird Pufferlösung tropfenweise bis zum Wiederauftreten der Fluorescenz zugefügt und mit 0,01 bzw. 0,005 n Silbernitratlösung titriert. Das Halogenid flockt nicht aus, sondern bleibt fein verteilt. Es tritt ein scharfer Umschlag nach rosarot auf. Hygroskopische Substanzen müssen vorher in üblicher Weise getrocknet werden. Sie werden mittels eines Lieb-Krainick-Röhrchens mit Kappenschliff eingewogen. Fehlergrenze: 0,2% für Cl′ und Br′, 0,3% für J′. K. H. Lichtenberger.

Zur Bestimmung von Monomethylol- und Dimethylolharnstoff beschreibt L. H. Donally[1] ein Verfahren, das auf der Hydrolyse der Stoffe in Harnstoff und Formaldehyd beruht. Der letzte wird bestimmt. Natriumphosphat beschleunigt die Hydrolyse in ungefähr neutraler Lösung sehr stark. In hinreichend verdünnter Lösung erfolgt die Hydrolyse fast quantitativ (zu 99%).

Man löst etwa 0,06 g Dimethylolharnstoff in 100 ml Wasser, fügt ein Lösungsgemisch von 40 ml m Natriumdihydrogenphosphat, 20 ml m Natronlauge und 40 ml Wasser zu, erhitzt im 250 ml-Erlenmeyer-Kolben 15—60 min am Rückflußkühler auf dem Dampfbade und bestimmt den Formaldehyd nach dem Abkühlen nach dem Verfahren von L. H. Donally[2]. Dieses beruht darauf, daß man mit überschüssigem Natriumbisulfit in Formaldehydbisulfit überführt, das nicht gebundene Bisulfit mit Jod oxydiert, und dann das an Formaldehyd gebundene Bisulfit nach Neutralisation mit Natriumcarbonat mit Jod titriert.

Das Verfahren ist nur für verdünnte Lösungen (bis zu etwa 1 g/Liter) von Monomethylol- oder Dimethylolharnstoff geeignet. Konzentriertere Lösungen bilden beim Erhitzen unlösliche Produkte. U. Feldmann.

Die Ermittlung kleiner Mengen von Tetrahydrofurfurylalkohol führen J. Haslam und L. H. Ruddle[3] mit Cer(IV)-sulfat in schwefelsaurer Lösung durch. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



Ausführung: 10 ml der Probelösung versetzt man mit 50 ml 0,1 n Cer(IV)-sulfatlösung, 20 ml 6 n Schwefelsäure und 50 ml Wasser und erhitzt unter Rückfluß 1 Std lang. Die erkaltete Lösung wird mit 0,1 n Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung in kleinem Überschuß versetzt. Diesen titriert man mit 0,1 n Cer(IV)-sulfatlösung zurück. Als Indikator verwendet man 2 Tropfen N-phenylanthranilsäure-Lösung (0,0533 g in 5 ml Wasser mit 0,05 g Natriumcarbonat gelöst und mit Wasser auf 50 ml verdünnt) und titriert zum Farbumschlag von Gelb nach Krapprosa. 1 ml 0,1 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung = 0,000638 g Tetrahydrofurfurylalkohol. Unter gleichen Bedingungen ist ein Leerversuch durchzuführen. H. Freytag.

Verunreinigungen in aromatischen Kohlenwasserstoffen können nach H. E. Morris, W. H. Lane und R. B. Stiles[4] mit Hilfe eines in den I.-G.-Werken Ludwigshafen und Hüls entwickelten Verfahrens bestimmt werden. Das Verfahren beruht darauf, daß schon kleine Mengen an Verunreinigungen den Siedepunkt des Hauptbestandteils stark beeinflussen, wenn zwischen den Siedepunkten der Komponenten

[1] Analytic. Chemistry **22**, 365 (1950).
[2] Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **5**, 91 (1933); vgl. diese Z. **97**, 217 (1934).
[3] Analyst. (Lond.) **74**, 559 (1949).
[4] Analytic. Chemistry **21**, 998 (1949).

genügend große Differenzen bestehen. Die Methode ist zunächst für die Bestimmung kleiner Mengen Benzol und Diäthylbenzol in Äthylbenzol ausgearbeitet worden. Schon sehr kleine Anteile Diäthylbenzol (0,03%) im Äthylbenzol verursachen nämlich große Schwierigkeiten bei der Herstellung von Styrol. Das Verfahren dürfte aber auch in anderen Fällen anwendbar sein.

Ausführung: Man bringt genau 100 ml Äthylbenzol in einen 200ml-BARRETT-Destillationskolben, dessen Seitenarm wenigstens 5 cm weit in einen 600 mm langen Kühler hineinragt. Das im Kolbenhals befindliche, in 0,2° geteilte Thermometer, ist so angebracht, daß die Spitze des Quecksilbergefäßes gerade gegenüber dem Eck des Seitenarmes steht und daß sich das Thermometer zentral im Kolbenhals befindet. Der Kolben sitzt in dem 3,75 cm großen Loch einer Asbestplatte und wird mit einer Brennerflamme vorsichtig erhitzt, die 5 cm von der Asbestplatte entfernt ist. Man erhitzt zunächst nur so lange, bis die Flüssigkeitsdämpfe gerade an das Thermometergefäß herankommen, nimmt die Flamme weg und wiederholt die Prozedur zweimal, damit das Quecksilber Zeit hat sich auszudehnen. Dann destilliert man derart, daß 5—7 ml Flüssigkeit je Minute in die Vorlage übergehen und setzt das Erhitzen bis zum Trockenpunkt fort, bis also die Flüssigkeit vom Boden des Kolbens gerade verschwindet. Man notiert die Temperaturen bei 5% Destillat, 50% Destillat und beim Trockenpunkt. Die Temperaturdifferenz zwischen 5% und 50% Destillat ergibt auf Grund einer Eichkurve den Prozentgehalt an Benzol, die Temperaturdifferenz zwischen 50% Destillat und dem Trockenpunkt entsprechend den Prozentgehalt an Diäthylbenzol. Die Eichkurven werden durch Zugabe von 0,0—5,0% Benzol, bzw. 0,0—1,0% Diäthylbenzol zu Äthylbenzol erhalten. 5% Benzol verursachen eine Temperaturdifferenz von etwa 8,0° C, 1% Diäthylbenzol verursacht eine solche von etwa 7,7° C. Diäthylbenzol kann also viel genauer bestimmt werden als Benzol. Die Werte sind auf ± 0,01% Diäthylbenzol bzw. ± 0,12 Benzol reproduzierbar. Höher siedende Verunreinigungen können immer genauer bestimmt werden als niedrig siedende. Enthält Äthylbenzol außer den genannten Verunreinigungen noch andere Beimengungen, z. B. Isopropylbenzol, so versagt das Verfahren. A. KURTENACKER.

Zur schnellen colorimetrischen Bestimmung von Phenol benutzt R. W. MARTIN[1] eine Farbreaktion, die auf der Kondensation von 4-Aminoantipyrin mit Phenolen bei Anwesenheit alkalischer Oxydationsmittel beruht.

Das 4-Aminoantipyrin wird nach der Vorschrift von E. J. EISENSTAEDT[2] dargestellt und in einer 2%igen Lösung in Wasser benutzt. Zur Analyse werden 50 ml der Probe in einem weiten NESSLER-Rohr mit 0,3 ml der 4-Aminoantipyrinlösung und 1 ml 2 n Ammoniumhydroxydlösung versetzt. Nach kräftigem Durchmischen fügt man 1 ml 2%iger Kaliumferricyanidlösung hinzu. Die rötliche Lösung wird mit Standardlösungen bekannter Phenolkonzentrationen verglichen. Bei der Bestimmung von Phenol in Salzlösungen setzt man den Standardlösungen etwa die gleiche Menge Kochsalz zu. Die größte Empfindlichkeit liegt bei Phenolgehalten von 0,2—2 Teilen je 1000. Der Fehler beträgt einige Prozent. Die Standardlösungen sollen nicht länger als 1 1½ Std stehen. Direktes Sonnenlicht muß vermieden werden. Die Reaktion ist allen Phenolen gemeinsam. Kresole, Xylenole, Naphthole geben charakteristische Färbungen und stören die Phenolbestimmung. Eisen stört ebenfalls wegen seiner Reaktion mit Ferricyanid. Man kann diese Schwierigkeit durch Verwendung von Kaliumpersulfat an Stelle von Ferricyanid beseitigen. Die Farbe entsteht dann aber langsamer und ist nicht so beständig. U. FELDMANN.

[1] Analytic. Chemistry **21**, 1419 (1949).
[2] J. Org. Chem. **3**, 153 (1938).

Eine Farbreaktion auf Phenoläther und ihre Derivate mit Salpetersäure beschreiben K. Visweswara Rao und T. R. Seshadri[1]. Typischer Vertreter der die Reaktion gebenden Substanzen ist der Phloroacetophenondimethyläther. Eine kleine Menge der Verbindung wird von konzentrierter Salpetersäure mit prachtvoll blauer Farbe gelöst. Diese verändert sich mit der Zeit über Violett nach beständigem Scharlachrot. Durch Erwärmen läßt sich der Farbwechsel beschleunigen. Andere Mineralsäuren geben keine Blaufärbung, auch nicht gemeinsam mit Salpetersäure. Verdünnte Salpetersäure ist ebenso wirkungslos. Positiver Ausfall der Reaktion liegt nur beim Auftreten einer blauen oder grünen Färbung binnen einigen Minuten vor, nicht aber beim Erscheinen gelber, orangeroter oder brauner Färbungen, die bei den meisten organischen Verbindungen zu beobachten sind.

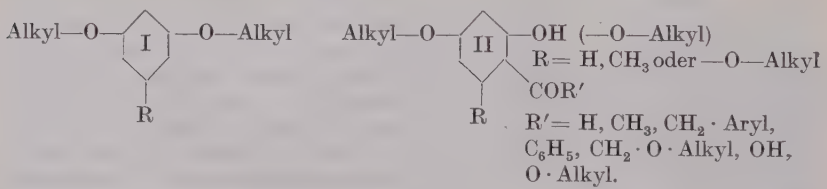
Phenoläther: Resorcin-dimethyl-, -diäthyl- und Orcin-dimethyläther liefern sofort intensives Smaragdgrün. Phloroglucintrimethyläther gibt binnen 2 min tiefblaue Färbung.

Aldehyde: Resorcinaldehyd-4-methyläther zeigt binnen 1 min Grünfärbung, Phloroglucinaldehyd-4,6-dimethyläther sofort Blaufärbung.

Ketone: Der 4-Methyl- und 4-Äthyläther von Resacetophenon, seine Dimethyläther und g-Resacetophenon-monomethyläther färben sich binnen 2 min grünlichblau. Sofort blau färben sich: Phloroacetophenon-4,6-dimethyl-, -diäthyl-, -dibenzyl-, -4-benzyl-6-methyl- und -2,4,6-trimethyläther; ω-Methoxy-phloroacetophenon-4,6-dimethyl- und -diäthyläther; ω-Äthoxy-phloroacetophenon-4,6-diäthyläther, Phlorobenzophenon-4,6-dimethyl- und -4,6,2′-trimethyläther sowie ω-Phenylphloroacetophenon-4,6-dimethyläther.

Säuren und ihre Derivate: Binnen 1 min färbt sich grün der 4-Methyläther der 2,4-Dioxybenzoesäure, während sofort blaue Färbung beim Dimethyläther, seinem Säurechlorid und -anhydrid auftritt. Ähnlich verfärben sich der 4-Methyl- und 2,4-Dimethyläther des 2,4-Dioxybenzoesäureesters, die 4-Methoxy-6-methylsalicylsäure (Everninsäure), ihr Methylester und der Dimethyläther des 2,4-Dioxy-6-methylbenzoesäure-methylesters.

Catechin, Hydrochinon, Pyrogallol und ihre Methyläther geben die Reaktion ebensowenig wie Resorcin, Orcin und Phloroglucin und deren Teiläther. Lediglich die vollständigen Methyläther reagieren positiv. Die Reaktion scheint für die vollständigen Alkyläther der drei m-Phenole kennzeichnend zu sein. In Zusammenfassung aller Beobachtungen stellen Verfasser fest, daß Voraussetzung für die positive Reaktion folgende Strukturen sind (*I* und *II*):



Äther der Chalkone, der entsprechenden Diketone, der Flavone und Cumaranone, die sich vom Phloroglucin ableiten, geben keine Reaktion mit konzentrierter Salpetersäure. Flavanonäther hingegen, die dem Phloroacetophenon-dimethyläther gleichen, liefern eine starke Reaktion. Es bestehen folgende Unterschiede: 5,7-Dioxy-flavanon, 5,7,4′-Trioxy-flavanon und 5,7-Dioxy-4′-methoxy-flavanon geben keine Reaktion, während 7-Methoxy-5-oxy-flavanon, 7-Methoxy-5,4′-dioxy-flavanon, 7,4′-Dimethoxy-5-oxy-flavanon, 5,7,4′-Trimethoxy-flavanon und 5,7,3′,4′-Tetramethoxy-flavanon positiv reagieren. H. Freytag.

[1] Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A, **30**, 30 (1949).

Die Bestimmung von o-Phenylphenol oder o-tert.-Butylphenol in Gegenwart ihrer p-Isomere beruht nach H. H. Willard und A. L. Wooten[1] auf der Bildung ihrer Aristole (Jodthymol) mit nachfolgender Extraktion durch Toluol. Entwickelt wurde das Verfahren zur Kontrolle gewisser experimenteller Vorgänge, zur Routineprüfung handelsüblicher Phenole, die bekanntlich zur Herstellung synthetischer Deckharze in großer Menge gebraucht werden. In Gegenwart von Alkali und Jod wird ein o-Alkyl- oder o-Arylphenol zu dem Aristol jodiert und hierauf polymerisiert. Diese Polymerisation wird nach C. V. Bordeianu[2] durch die p-Stellungen zu den OH-Gruppen gefördert. Nach diesem Autor entsteht durch Einwirkung von Oxydationsmitteln auf 2,4-Dijodthymol und 2-Jod-4-Bromthymol ein rotes Polymeres.

Ausführung: Eine Einwaage des Phenols wird in geringem Überschuß verdünnten Alkalis gelöst. Zu einem aliquoten Teil der Stammlösung, der nicht mehr als 10,0 mg der gesamten Phenole und nicht mehr als 2,5 mg o-Phenylphenol (oder 0,5 mg o-tert.-Butylphenol) enthält, werden 5,0 ml Puffer (0,5 mol. wäßrige Na_2CO_3-Lösung) und 10,0 ml 0,1 n Jodlösung zugefügt. Nach 1 min setzt man 10,0 ml 0,1 n Salzsäure zu und beseitigt den Jodüberschuß mit 0,1 n Thiosulfatlösung (Stärkeendpunkt). Man fügt 50,0 ml Toluol zu, verschließt den Kolben und schüttelt 30 sec kräftig. Beide Schichten trennen sich rasch. Ein bestimmter Teil der Toluollösung wird durch ein grobes Filter in das Colorimeterglas filtriert. Man colorimetriert bei 490 mμ, bzw. 450 mμ im Falle des o-tert.-Butylphenols. H. Freytag.

Eine Methode zur Bestimmung von Resorcin haben H. H. Willard und A. L. Wooten[3] entwickelt. Die Methode gründet sich auf der selektiven Jodierung in einer gepufferten Lösung. Die Jodierungszeit beträgt 1 min, der p_H-Wert 5,0. m- und o-Dioxyphenole stören die Bestimmung. Man löst eine etwa 0,05 g Resorcin enthaltende Probe in wenig Wasser und fügt 50 ml molarer Essigsäure-Acetatpufferlösung von p_H 5,0 zu. Hierauf versetzt man mit 50 ml 0,1 n Jodlösung und titriert nach 1 min den Jodüberschuß mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung und Stärke als Indikator zurück. Nach der Gleichung

$$C_6H_4(OH)_2 + 3\,J_3\text{-------}C_6HJ_3(OH)_2 + 3\,HJ$$

ist das Äquivalentgewicht von Resorcin $^1/_6$ des Molekulargewichts oder 18,35. 50 mg Resorcin können auf diese Art auf 0,5% genau, 1 mg kann auf 1% genau bestimmt werden. Bei Anwesenheit von *Hydrochinon* verfährt man folgendermaßen: Nach der Jodierungszeit von 1 min wird die Probe mit Salzsäure stark angesäuert, nach einer weiteren Minute wird die Titration in der üblichen Weise durchgeführt. Bei Anwesenheit von *Brenzcatechin* muß dieses vor der Jodierung durch die Bleiacetatmethode entfernt werden. Man fügt 10 ml frisch filtrierter 4%iger Bleiacetatlösung zu einer Probe, die nicht mehr als 0,05 g Brenzcatechin enthält, filtriert nach 30 min durch ein feines Filter und wäscht 5 mal mit Wasser. Das Filtrat wird in der üblichen Weise weiterbehandelt. 10 ml konzentrierter Salzsäure werden unmittelbar vor der Titration zugegeben und vom titrierten Wert werden 0,05 ml abgezogen. Durch diese Methode ist es möglich, Resorcin selbst bei Anwesenheit der äquivalenten Menge Brenzcatechin mit einer Genauigkeit von $\pm$ 1% anzugeben. Phenol, Kresole, Phenylphenole, Butylphenole, Amylphenol stören die Resorcinbestimmung nicht. K. H. Lichtenberger.

Zur Bestimmung von Naphthalin und seinen Monomethylderivaten bedienen sich N. D. Coggeshall und A. S. Glessner jr.[4] der UV-Absorptionsanalyse unter Benutzung eines der üblichen Quarzspektrographen. Es werden die Absorptions-

[1] Analytic. Chemistry **22**, 423 (1950).
[2] Arch. pharm. **272**, 8 (1934); Ann. Sci. Univ. Jassy, Pr. I, **23**, 240 (1937).
[3] Analytic. Chemistry **22**, 585 (1950).
[4] Analytic. Chemistry **21**, 550 (1949).

(Extinktions-)werte der in Isooctan (2, 2, 4-Trimethylpentan) gelösten Probe bei jeweils 3 bestimmten Wellenlängen des Gebietes 300—330 mμ gemessen, und zwar bei Vorliegen von Naphthalin allein bei 308,5, 311 und 318 mμ, bei Vorliegen eines Gemisches von Naphthalin + seinen Methylderivaten bei 311, 314 und 319 mμ.

Aus diesen dreifachen Daten lassen sich trotz starker Ähnlichkeit der in Frage kommenden Extinktionskurven die Einzelgehaltswerte der Komponenten nach einfachen Rechenformeln genügend zuverlässig ermitteln[1]. Ternäre Gemische mit Einzelgehalten der Größenordnung 1—10% ließen sich nach mitgeteilten Belegzahlen auf mindestens 0,4% (absol.) genau ermitteln, Naphthalin allein (laut einer abgedruckten Eichkurve) mit noch besserer Genauigkeit. Der Zeitbedarf je Bestimmung, einschließlich Verdünnen, Berechnung und graphischer Zeichenarbeit wird mit $^5/_4$ Std angegeben. R. Klockmann.

Eine spektrophotometrische Bestimmung von Uracil, Thiouracil und ähnlich gebauten Verbindungen beschreiben W. L. Holt und L. N. Mattson[2]. Die Methode beruht darauf, daß Verbindungen mit der Gruppierung —CONHCO— bzw. —CONHCS— in Gegenwart von Alkali mit Kobaltsalzen unter Farbbildung reagieren. Eine ähnliche Reaktion war von J. M. Dille und T. Koppanyi[3] angegeben worden und dient zur Bestimmung von Barbituraten.

Zur *Bestimmung von Substanzen, die die* —CONHCS—*-Gruppe enthalten*, dient eine 100 mg%ige Lösung in wasserfreiem Methanol. 5 ml dieser Lösung werden in einen 25 ml-Meßkolben pipettiert und 5 ml Isopropylamin-Reagens A (50 ml Isopropylamin werden mit Chloroform über Na_2SO_4 getrocknet, auf 200 ml aufgefüllt) und 5 ml Kobaltreagens (Kobaltacetat wird 2 Std bei 100° getrocknet. 0,25 g davon werden in 200 ml Methanol gelöst) in dieser Reihenfolge hinzugegeben. Man füllt zum Volumen mit Chloroform auf, mischt und bestimmt bei 530 mμ die Absorption. Von diesem Wert wird der Blindwert abgezogen, der mit einem Ansatz aus 5 ml Kobaltreagens, 5 ml Isopropylaminreagens A, 5 ml Methanol, mit Chloroform auf 25 ml aufgefüllt, erhalten wird. Aus dem so korrigierten Wert wird der Gehalt an Analysensubstanz mit Hilfe einer Eichkurve errechnet.

Zur *Bestimmung von Präparaten, die Verbindungen mit der Gruppierung* —CONHCO— *enthalten*, wird eine Lösung in Chloroform hergestellt. Die Konzentration an der zu bestimmenden Substanz soll etwa 75 mg% betragen. 5 ml der Lösung werden mit 5 ml Kobaltreagens und 5 ml Isopropylaminreagens B (50 ml Isopropylamin mit Methanol ad 200 ml) versetzt. Nach Auffüllen mit Chloroform auf 25 ml wird bei 560 mμ abgelesen. Die Blindwerts- und Gehaltsbestimmung erfolgen wie oben.

Die mitgeteilten Analysendaten für Thiourazil und Propylthiourazil (—CONHCS—) sowie für Urazil und Phenobarbitursäure (—CONHCO—) lassen erkennen, daß der Fehler der Methode 1—2% nicht übersteigt. Die Farbbildung setzt sofort nach der Zugabe der Reagenzien ein. Die Farbintensität bleibt über mehrere Stunden konstant, sie erfährt eine wesentliche Abnahme, wenn nicht mit wasserfreien Reagenzien gearbeitet wurde. Innerhalb der vorgeschriebenen Konzentrationen bildet die Eichkurve eine Gerade, der Farbkomplex gehorcht also innerhalb dieser Grenzen dem Lambert-Beerschen Gesetz.

---

[1] Prinzip: Quotientenbildung aus je 2 verschiedenen λ-Werten liefert 3 Bestimmungsgrößen für 3 Komponenten. Bei der Analyse von Naphthalin allein dienen die dreifachen Meßwerte zur Eliminierung des aus häufigen Begleitstoffen herrührenden Grundspektrums. — Bezüglich der Einzelheiten der Rechnung darf auf die Originalstelle verwiesen werden.

[2] Analyt. Chemistry **21**, 1389 (1949).

[3] J. Amer. Pharm. Assoc. **23**, 1079 (1934).

Es handelt sich um eine vielseitig anwendbare Farbreaktion, da zahlreiche Verbindungen der pharmazeutischen und biologischen Chemie Ringgruppierungen der beschriebenen Art aufweisen. K. Gaede.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Auf die Fluorescenzmikroskopie als ein Hilfsmittel bei der Lebensmittel- und Arzneimitteluntersuchung weisen J. King und R. E. Weston[1] hin. Die Beleuchtungsanordnung wird eingehend beschrieben. Die Verfasser bedienen sich bei der Untersuchung nicht irgendwelcher fluorescierender Farbstoffe von der Art des Acridins oder dergleichen, sondern beobachten die natürliche Fluorescenz der Bestandteile, wobei sie als erregendes Licht UV-Licht von der Wellenlänge 3650 Å verwenden, das aus dem Licht einer Hochdruck-Quecksilberdampflampe isoliert wird. Bestimmte Bestandteile pflanzlicher und tierischer Lebensmittel zeigen charakteristische Fluorescenz: Lignin, Xylin, Riboflavin, Porphyrin, Vitamin A und dergleichen. Viele Öle, das trockene Endosperm von Getreideerzeugnissen usw. fluorescieren so stark, daß das ausgesandte sichtbare Licht die Erkennung der Feinstruktur des Zellbaus erschwert, so daß sich die Einbettung des Materials in eine Flüssigkeit oder die Entfettung des zu untersuchenden Gutes empfiehlt. Haare von Tieren und Pflanzen fluorescieren meist bläulich, die Zellwände von Pflanzen zeigen grüne Fluorescenz in 1%iger Natronlauge und blauviolette in saurem Milieu. Die Keimöle der Cerealien fluorescieren violett. Die Bastfasern von Wurzeln oder Stielen leuchten blau oder blaugrün auf. Die Verfasser haben auch die Möglichkeit geprüft, in Weizenmehl, das durch Besprühen mit *Aneurinhydrochlorid*-Lösung vitaminisiert ist, diesen Zusatz fluorescenzmikroskopisch zu erkennen. Dazu wird das Mehl eingebettet in eine Lösung, bestehend aus einer Mischung von 0,1%iger Kaliumferricyanidlösung und 1%iger Natronlauge. An kleinen violetten Tupfen, die nicht an eine Zellstruktur gebunden sind, ist die Anwesenheit von Aneurin zu erkennen. Jedoch ist zur sicheren Beurteilung einige Erfahrung notwendig. Die Vorteile der Fluorescenzmikroskopie sind besonders darin zu sehen, daß keine besondere Vorbehandlung des Materials notwendig ist. L. Acker.

Die colorimetrische Bestimmung von Aldehyd in alkoholischen Getränken nach dem A.O.A.C.[2] und nach W. M. Scott[3] (Messung der Farbe 15 min nach Zusatz von Fuchsin-Schwefligsäure-Reagens) liefert keine befriedigenden Resultate bei Anwendung auf Schnäpse. Der Unterschied zwischen Doppelbestimmungen beträgt häufig mehr als 10%. Überprüfung der Methode durch L. Gorfinkel und G. S. Skelton[4] ergab, daß die Schwankungen auf unterschiedliche Geschwindigkeit in der Entwicklung der Färbung bei Probe und Standard zurückzuführen sind. Die Farbzunahme des Standards erfolgt bedeutend rascher als die der Probe. Fügt man der Aldehyd-Vergleichslösung Essigsäure in jener Menge zu, die in Branntwein etwa enthalten ist (16 auf 100 000 Teile), so wird die Geschwindigkeit der Färbungszunahme auf etwa ein Drittel des früheren Wertes reduziert und man erhält gute Aldehydwerte. Dieser Zusatz ist also zu empfehlen. H. Freytag.

[1] Analyst (Lond.) **75**, 397 (1950).
[2] 6th Ed. 1945, S. 194.
[3] "Standard Methods of Chemical Analysis", 5th Ed. 1939, Bd. 2, S. 2139.
[4] Analyst. (Lond.) **75**, 221 (1950).

Zur Bestimmung der Milchsäure im Wein empfiehlt H. KRAUSE[1] ein Verfahren, das auf der zwar langsamen, aber überaus reichlichen Löslichkeit von feuchtem oder entwässertem Calciumlactat in wasserfreiem Methanol beruht. Dagegen sind die scharf getrockneten Calciumsalze der anderen nichtflüchtigen Säuren des Weins in wasserfreiem, oder auch 10% Wasser enthaltendem Methanol völlig unlöslich; die in Wein vorhandenen kleinen Glycerinmengen stören die Milchsäurebestimmung nicht. Calciumacetat und -butyrat sind allerdings in wasserfreiem Methanol geringfügig löslich und ihre Löslichkeit wird schon durch kleine Glycerinmengen wesentlich gesteigert.

Zur Bestimmung der Milchsäure neutralisiert man also die freien Säuren des Weins mit Kalkmilch in geringem Überschuß und überführt die dabei gebildeten neutralen Kaliumsalze der Weinsäure, Äpfelsäure usw. mit Calciumacetat in die entsprechenden Calciumsalze. Hierauf wird der geringe Alkali-Überschuß mit Kohlensäure beseitigt, die Flüssigkeit zur Trockne verdampft und der Rückstand kurze Zeit auf etwa 110° erhitzt. Bei der Extraktion des Rückstandes mit Methanol werden nur milchsaure Salze und solche der Essigsäure und ihrer Homologen gelöst. Bei der Kalkmilchbehandlung des Weins wird besonders aus dem Kaliumtartrat immer etwas Kalilauge gebildet, die bei der Neutralisation mit Kohlensäure in Kaliumcarbonat übergeht; dieses setzt sich in der wäßrigen Lösung mit gelösten Calciumsalzen zu Calciumcarbonat und den entsprechenden Kaliumsalzen um, so daß der Eindampfrückstand auch kleine Mengen von Kaliumacetat und Kaliumlactat neben den Calciumsalzen enthält. Beide Kaliumsalze sind in Methanol leicht löslich. Dieses nimmt also bei der Extraktion des Eindampfrückstandes diese Kaliumsalze, ferner Calciumacetat und Calciumlactat, außerdem das im Wein enthaltene Glycerin und kleine Mengen sonstiger Extraktstoffe, bei zuckerhaltigen Weinen auch erhebliche Mengen Zucker auf.

Ein Teil der Methanollösung wird eingedampft, verascht und die Alkalität der Asche bestimmt. Sie entspricht der Summe von Milchsäure und Essigsäure (und ihrer höheren Homologen). In einem weiteren Teil der Methanollösung wird die Essigsäure als schwer lösliches Silbersalz bestimmt; die Hauptmenge dieser Essigsäure stammt natürlich aus dem in einigem Überschuß zugesetzten Calciumacetat. Zieht man nun die der gewogenen Menge Silberacetat äquivalente Menge KOH von der gleichfalls als KOH bestimmten Alkalität der Asche ab, dann erhält man die der Milchsäure entsprechende Menge KOH und damit auch die Milchsäure selbst.

Da das Silberacetat nicht unlöslich, sondern nur schwerlöslich ist, wird man immer etwas zu wenig Silberacetat und daher zu hohe Werte für Milchsäure finden. Nach eingehenden analytischen Versuchen findet hierfür aber ein Ausgleich dadurch statt, daß sich bei der Fällung des Silberacetats geringe Mengen von Extraktstoffen aus dem Wein niedergeschlagen und außerdem die gleichfalls sehr schwer löslichen Silbersalze der höheren Homologen der Essigsäure das Gewicht der Fällung etwas vermehren. Der Wert des gewogenen Silberacetats wird daher ohne weiteres auf die äquivalente Menge KOH umgerechnet. Der Verfasser bezeichnet diesen Umstand als die schwache Stelle des Verfahrens. Er gibt eine sehr genaue Anleitung zur Durchführung des Verfahrens und belegt seine Brauchbarkeit durch Analysen eines theoretischen Kunstweins und mehrerer Naturweine und von Weinen nach Zusatz erheblicher Zuckermengen. Doppelbestimmungen stimmen gut überein.

A. GROHMANN.

Bei der Bestimmung der flüchtigen Säure in Branntwein nach der Methode des Schweiz. Lebensmittelbuches (4. Aufl. S. 318), bei der 50 ml Branntwein mit 10 ml Wasser versetzt und die aus dieser Mischung erhaltenen 50 ml Destillat mit 0,1 n

[1] Der Weinbau, Wissenschaftl. Beihefte **2**, 297 (1948).

Natronlauge titriert werden, erhält man, wie W. BIEDERMANN[1] nachweist, zu niedrige Werte. Er konnte in Modellversuchen zeigen, daß nur bei Wasserdampfdestillation die Gesamtmenge an flüchtiger Säure erhalten werden kann. Er gibt folgende Vorschrift:

50 ml Branntwein werden mit Wasserdampf destilliert, bis das Destillat 200 ml beträgt. Bei der Destillation wird der Branntwein zunächst auf 15 ml eingeengt und während der Destillation dann auf diesem Volumen gehalten. Das Destillat wird mit 0,1 n Natronlauge titriert. L. ACKER.

Die Bestimmung des Schmelzpunktes in Nahrungsmitteln nehmen M.-Th. FRANÇOIS und M. RÉGENT[2] mit einem von P. WOOG, J. GIVAUDON, R. SIGWALT und J. LIENHART[3] angegebenen Apparat vor. Das zu untersuchende Fett wird auf ein Glasplättchen aufgebracht, in einem elektrisch heizbaren Metallblock seitlich beleuchtet und durch eine Lupe beobachtet. Ein eingebautes Thermometer erlaubt die Temperatur zu verfolgen. Der Beginn des Schmelzens zeigt sich am Auftreten eines hellen Randes an und kann als charakteristische Temperatur festgehalten werden. Auch die weiteren Stadien des Schmelzens lassen sich leicht verfolgen. Der Schmelzbeginn liegt durchweg etwas niedriger als der im Röhrchen ermittelte Fließschmelzpunkt. Die Verfasser konnten zeigen, daß der Schmelzbeginn kaum abhängig ist von der Art der Erstarrung des Fettes. L. ACKER.

Bei der **Bestimmung von Fett, Lactose und Eiweiß in Butter** geht J. TERRIER[4] so vor, daß er die Butter mit wasserfreiem Natriumsulfat entwässert und anschließend das Fett im Zentrifugenbecher mit Äther auszieht. In dem entfetteten Rückstand werden dann Lactose und Eiweiß bestimmt. Die Probe wird folgendermaßen vorbereitet: Ungefähr 100 g Butter werden in einer Glasstöpselflasche durch 5 minutiges Eintauchen in ein Wasserbad von 35—37° erwärmt und kräftig durchgeknetet. Sobald die Masse homogen geworden ist, wird die Flasche in kaltes Wasser getaucht, wobei man das Kneten noch einige Minuten fortsetzt. Darauf wird die Flasche verschlossen.

Zur *Fettbestimmung* werden 4,5—5 g in ein Zentrifugenglas von 100 ml Inhalt eingewogen. Man gibt 3 g wasserfreies Natriumsulfat hinzu und knetet mit einem Glasstab die Mischung durch. Nach völliger Durchmischung gibt man noch 1,5 g Kieselgur zu und bearbeitet die Masse, bis sie pulverig wird. Nach Zugabe von 50 ml peroxydfreiem Äther rührt man zweimal je 3 min um und zentrifugiert. Die Ätherschicht wird sorgfältig in einen ERLENMEYER-Kolben übergeführt und die Behandlung noch 3mal wiederholt. Der Äther wird aus dem ERLENMEYER-Kolben (am besten nach jeder Extraktion) abdestilliert, der Rückstand wird 1 Std bei 100—103° getrocknet und anschließend im Vakuumexsiccator erkalten lassen.

Zur *Milchzuckerbestimmung* nimmt man den Rückstand von der Fettbestimmung mit warmem Wasser auf, rührt um, zentrifugiert und dekantiert in einen 100 ml-Meßkolben. Die Behandlung wird fortgesetzt, bis ein Volumen von etwa 90 ml erreicht ist. Nach Zugabe von je 1 ml 3%iger Kaliumferrocyanid-Lösung und 4,6%iger Zinkacetat-Lösung wird umgeschüttelt und auf 100 ml aufgefüllt. Der Inhalt des Meßkolbens wird zentrifugiert. 90 ml des Zentrifugats werden in einem Schliffkolben mit 25 ml 0,1 n Natronlauge und unter Umschütteln mit 10 ml 0,1 n Jodlösung versetzt und 1 Std im Dunkeln stehen lassen. Danach fügt man 20 ml Schwefelsäure (15—20%ig) hinzu und titriert den Jodüberschuß mit 0,1 n

[1] Mitt. Lebensmittelunters. **40**, 227 (1949).
[2] J. Recherches **1949**, 227.
[3] Bull. Soc. Chim. France (5), **3**, 439 (1936).
[4] Mitt. Lebensmittelunters. **40**, 247 (1949).

Thiosulfatlösung zurück. Die in der Einwaage enthaltene Lactosemenge erhält man durch Multiplikation der verbrauchten ml Jodlösung mit 0,0162.

Die *Stickstoffbestimmung* wird im entfetteten Rückstand nach KJELDAHL in bekannter Weise vorgenommen. L. ACKER.

Eine neue empfindliche Methode zur Bestimmung von Peroxyden in Fetten und Fettsäuren geben S. HARTMANN und J. GLAVIND[1] an. Dem peroxydhaltigem Fett wird Gelegenheit gegeben, die Leukobase von Dichlorphenolindophenol zum Farbstoff zu oxydieren, dessen Menge dann colorimetrisch bestimmt wird.

Die Leukobase (Dichlordioxyphenylendiamin) wird dargestellt durch Reduktion des Farbstoffs mit Ascorbinsäure in 50%igem Alkohol und Ausfällen mit gesättigter Kochsalzlösung. Eine Reinigung mit dem Ziele der völligen Entfernung von Kochsalz und Ascorbinsäure schließt sich an. Die andern Reagenzien müssen von besonders hoher Reinheit sein. Das zu untersuchende Öl wird in geeigneter Weise in Xylol, das 5% Eisessig enthält, gelöst. 0,2 ml einer Lösung von 0,1 g Dichlordioxyphenylendiamin in 10 ml Butanol werden mit 5 ml der Öllösung vermischt und im siedenden Wasserbad 10 min erhitzt. Gleichzeitig läuft ein Blindversuch. Nach Abkühlen und Auffüllen auf ein bestimmtes Volumen wird die Intensität der Farbe bei 520 mμ ausgewertet. – Die Empfindlichkeit der Methode kann noch gesteigert werden, wenn man in alkalischem Medium arbeitet, da dann die rote Farbe in Blau umschlägt. Allerdings ist dann die Oxydierbarkeit durch Luftsauerstoff besonders hoch. Das Verfahren soll leichter durchführbar sein als die anderen Methoden zur Bestimmung des Peroxydgehaltes von Fetten. L. ACKER.

Bei der Bestimmung des Fettgehaltes fertiger Speisen im Butyrometer empfiehlt G. M. EGIAZAROV[2], zur Homogenisierung der eingewogenen Substanz eine kalt gesättigte Sodalösung zu verwenden. Hierdurch werden die Gefahren des Arbeitens mit konzentrierter Schwefelsäure nach der üblichen Methode von GERBER vermieden. Bei Verwendung von 5%iger bzw. 10%iger Sodalösung, wie sie von anderen Autoren empfohlen wurde, ergaben sich durchwegs zu tiefe Werte. Befriedigende Ergebnisse mit einer Streuung von — 5,5 bis + 1,5% des wahren Fettgehaltes gibt folgende Arbeitsweise: 5—7 g der Speise werden unter Erwärmen am Wasserbad mit 10 ml gesättigter Sodalösung unter wiederholtem Umrühren in etwa 30 min in Lösung gebracht. Nach Überführen in ein Butyrometer und Nachspülen mit 10 ml warmer Sodalösung werden 2—3 ml Spritmischung zugesetzt und danach zentrifugiert. Die Spritmischung besteht aus einem Teil Amylalkohol, 6 Teilen Äthylalkohol und einigen Tropfen einer 2%igen alkoholischen Phenolphtaleinlösung. Die abgeschiedene Fettmenge wird nach 3—5 min im Wasserbad bei 65—70° abgelesen, wobei ein Teilstrich der Butyrometerskala 0,01133 g Fett entspricht.

ANTONI.

Zur Bestimmung von Pferdefett in Mischungen mit anderen Fetten benutzt R. A. DALLEY[3] eine geringfügige Abänderung des Verfahrens von B. PASCHKE[4], das auf dem verhältnismäßig hohen Linolensäuregehalt des Pferdefettes beruht. Die Linolensäure wird als Hexabromid abgeschieden und zur Wägung gebracht. 1 g Pferdefett soll nach PASCHKE 41,2 mg Hexabromid geben, während DALLEY die viel höheren Werte 177—213 mg, im Mittel 191 mg fand. PASCHKE berücksichtigte bei seinem Verfahren nur die Anwesenheit von Schweine-, Rinder- und Hammelfett, DALLEY erweiterte die Versuche auf 12 tierische Fette und pflanzliche Öle. Arachinsäure, das in einigen tierischen Fetten in geringer Menge vorkommt, und

[1] Acta chem. scand. (København.) **3**, 954 (1949).

[2] Gig. i San. (Hygiene u. Sanitätswesen) **5**, 45 (1950) [Russisch].

[3] Analyst (Lond.) **75**, 336 (1950).

[4] Z. Unters. Lebensm. **76**, 476 (1938); vgl. diese Z. **118**, 135 (1939/40).

die stark ungesättigten Säuren der Meerestieröle (Lebertran) geben unter den Bedingungen des Verfahrens von Paschke Octabromide, die aber durch Schmelzpunktbestimmung von dem Hexabromid der Linolensäure unterschieden werden können. Dieses schmilzt bei 181° C, während das Octabromid der Arachinsäure sich ohne zu schmelzen über ungefähr 220° C schwärzt. In Mischungen von Pferdefett mit Schweine-, Hammel- und Rindsfett, sowie mit Arachis-, Pfirsichkern- und Mandelöl kann die Anwesenheit von 10% oder mehr Pferdefett mit Sicherheit nachgewiesen und der Pferdefettgehalt hinreichend genau bestimmt werden. Es wird vielleicht möglich sein, die Nachweisempfindlichkeit auf weniger als 5% zu steigern. Von den geprüften Fetten und Ölen können nur Leinsamenöl und Klauenöl mit ihren hohen Hexabromidwerten (450, 538 mg) beim Nachweis von Pferdefett stören. Sie kommen aber als Fälschungsmittel kaum in Betracht. A. Grohmann.

Ein Bestimmungsverfahren des Unverseifbaren in Fettproben von weniger als 1 mg hat S. A. Kvorning[1] ausgearbeitet. Er verseift mit methylalkoholischer Kalilauge in einer Ampulle, vertreibt anschließend den Alkohol und extrahiert schließlich das Unverseifbare mit Petroläther, nachdem er die Flüssigkeitsschichten in einer hochtourigen Zentrifuge getrennt hat.

Arbeitsvorschrift: Die Fettprobe wird in eine Glasampulle mit langem Hals (Fassungsvermögen etwa 2 ml) übergeführt. Man fügt aus einer Pipette 0,4 ml 10%ige methylalkoholische Kalilauge hinzu und erwärmt die Ampulle nach dem Zuschmelzen 30 min bei 80° C. Während dieser Zeit wird die Ampulle viermal durchgeschüttelt, damit alles Verseifbare mit der Lauge in Berührung kommt. Nach dem Abkühlen wird geöffnet und durch Erhitzen im Wasserbad und Absaugen durch eine Capillare der Methylalkohol entfernt. Nach Zugabe von 1 ml destilliertem Wasser wird in Alkohol-Kohlensäure-Mischung gekühlt und genau 1 ml Petroläther zugefügt. Die Ampulle wird eine weitere Minute gekühlt, zugeschmolzen und in kaltem Wasser solange bewegt, bis das Eis geschmolzen ist. Während die Ampulle langsam auf 80° erhitzt wird, schüttelt man den Inhalt viermal ½ min lang kräftig durch und hält noch 30 min bei 80°. Darauf wird die Ampulle in Baumwolle verpackt und 30 min bei zehntausend Umdrehungen pro min zentrifugiert. Falls in dieser Zeit keine vollständige Entmischung der beiden Phasen eingetreten ist, muß nochmals erhitzt und zentrifugiert werden. Nach Trennung der Schichten wird die Ampulle geöffnet und die Petrolätherschicht in eine Pipette eingesaugt. 0,5—0,75 ml werden in ein Wägegläschen zur gravimetrischen Bestimmung übergeführt. Man kann die Petrolätherlösung des Unverseifbaren aber auch in ein Verbrennungsröhrchen geben und nach Verdampfen des Petroläthers den Kohlenstoffgehalt des Unverseifbaren in üblicher Weise bestimmen. L. Acker.

Einen Farbtest für Fructose beschreiben R. K. Maurmeyer, E. M. Livingston und H. Zahnd[2]. Er beruht auf der Beobachtung, daß nur Fructose mit Phenol unter den Bedingungen der Reaktion eine grüne Färbung liefert. Die zu prüfenden Zucker werden in Eisessig gelöst. 10 Tropfen einer Phenollösung (0,25 g in 100 ml Eisessig) werden mit 3 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und 4 Tropfen der Zuckerlösung gemischt. Dann stellt man das Reagensglas 5 min in ein siedendes Wasserbad. Bei längerem Erhitzen bis zu 15 min wird die grüne Farbe noch intensiver. Noch 0,1 mg in 1 ml Lösung geben die Farbreaktion. Größere Mengen anderer Zucker stören die Reaktion kaum. Stoffe, die unter den Bedingungen des Nachweises Fructose liefern, geben ebenfalls eine Grünfärbung. Der Verfasser konnte wahrscheinlich machen, daß die Farbreaktion auf die Umsetzung von Oxymethylfurfurol mit Phenol zurückgeht. L. Acker.

[1] Acta pharmacol. (København.) **5**, 375 (1949).

[2] J. of biol. Chem. **185**, 347 (1950).

Zur Bestimmung von Fructose in Gärungsflüssigkeiten verwendet D. J. S. Gray[1] eine Modifikation des Verfahrens von J. H. Roe[2], das dieser zur Ermittlung des Fructosegehaltes von Blut und Harn empfohlen hatte. Das Verfahren beruht auf der Messung der Rotfärbung, welche Fructose mit Resorcin und Salzsäure gibt.

Arbeitsvorschrift: Man pipettiert 2 ml der Lösung, die 0—60 mg Fructose in 100 ml Flüssigkeit enthält, in ein trockenes Reagensglas, fügt 2 ml der Resorcinlösung (0,5 g Resorcin in 500 ml reinem 95%igem Alkohol gelöst) und 6 ml Salzsäure (D. 1,17; eisenfrei) hinzu, vermischt und stellt das Glas in ein Wasserbad mit der konstanten Temperatur von 80° C ± 0,2° C für genau 8 min ein. Hierauf wird schnell mit fließendem Wasser abgekühlt. Man läßt noch 10 min stehen, überträgt das Reaktionsgemisch in die Colorimeterzelle und mißt sofort die Absorption bei 486 mμ. Zur Eichkurve benötigte Werte gewinnt man mittels einer Stammlösung von 0,5 g Fructose in 500 ml Wasser, das zwecks Konservierung mit Benzoesäure gesättigt ist.

Die Genauigkeit der Bestimmung hängt sehr von der Reinheit der Reagenzien ab. Der Äthylalkohol muß völlig frei von Aldehyden sein. Im Blindversuch muß er die gleiche Durchlässigkeit wie Wasser aufweisen. Die Salzsäure darf kein freies Chlor enthalten. Vorhandenes Hypochlorit setzt die Intensität der Färbung herab. Die Gegenwart von 2 Teilen Fe(III)-Ion in 1 Mill. HCl führt zu erheblicher Steigerung der Färbungsintensität. Die Färbungsintensität nimmt mit der HCl-Konzentration zu, ebenso die Reaktionsempfindlichkeit. Daher muß die vorgeschriebene Säurekonzentration so genau als möglich eingehalten werden. Ebenso ist es notwendig, die Erhitzungstemperatur und die Erhitzungsdauer genau einzuhalten. Da Gärungsflüssigkeiten 0,5% Ammoniumnitrat enthalten, wurde auch dessen Einfluß untersucht. Es zeigte sich, daß durch Gegenwart von 0,01% in 2 ml Probelösung eine merkliche Steigerung der Färbung verursacht wird, die vom Nitrat-, nicht aber vom Ammonium-Ion herrührt. Die Farbintensität ändert sich bis zu einer Ammoniumnitrat-Konzentration von 0,25% in 2,0 ml Lösung nicht mehr. Zur Aufstellung der Eichkurven fügt man der Stammlösung die entsprechende Salzmenge zu.

600 mg Glucose in 100 ml geben eine 7,5 mg Fructose entsprechende Färbung. Der Einfluß von Koji- und Gluconsäure kann vernachlässigt werden. Das neue Verfahren gibt mit der Methode von R. F. Jackson und J. A. Matthews[3] vorzüglich übereinstimmende Werte. H. Freytag.

Ein Schema für die qualitative Analyse eines Gemisches der häufig vorkommenden Zuckerarten geben T. H. Whitehead und W. C. Bradbury[4]. Berücksichtigt werden Saccharose, Glucose, Fructose, Maltose und Lactose.

Man prüft zunächst mit dem Molisch-Test[5] (Versetzen von 3 ml Probelösung mit 3 Tropfen 15%iger Lösung von α-Naphthol und Unterschichten mit konz. Schwefelsäure), ob überhaupt Kohlenhydrate vorhanden sind. Bei positivem Ausfall (Violett- bis Schwarzfärbung der Grenzschicht) löst man 0,5 g Probe in 50 ml Wasser, filtriert, wenn nötig, fügt das Filtrat zu 50 ml Fehlingscher Lösung und erwärmt 5 min im siedenden Wasserbad. Je nach der Stärke der Reaktion (Spur Cu_2O bis starker Niederschlag und vollständige Entfärbung der Lösung) nimmt man 4—1 g Probe für die eigentliche Untersuchung. Vorher prüft man noch auf *Fructose:* 0,2 g Probe, gelöst in 3 ml Wasser, versetzt man mit 1 ml Dinitrosalicyl-

[1] Analyst. (Lond.) **75**, 314 (1950).
[2] J. of Biol. Chem. **107**, 15 (1934).
[3] Bur. Stand. J. Res. **8**, 403 (1932); vgl. diese Z. **109**, 223 (1937).
[4] Analytic. Chemistry **22**, 651 (1950).
[5] Monatsh. Chem. **7**, 198 (1886).

säure-Reagens (2,0 g 3,5-Dinitrosalicylsäure werden in 70 ml Wasser bei 80—90° gelöst, mit 10 ml 20%iger Na_2CO_3-Lösung versetzt und nach dem Abkühlen auf 100 ml ergänzt) und 1 ml 1,5%iger NaOH-Lösung und läßt 2 Std bei Raumtemperatur stehen. Rotorange Färbung zeigt die Anwesenheit von mehr als 5 mg Fructose an. Andere Zucker färben gelb.

Zur Durchführung der Trennung behandelt man 1—4 g Probe (siehe oben) mit 50 ml 90%igem Äthylalkohol. *Fructose* löst sich und kann wie angegeben nachgewiesen werden. Der alkoholunlösliche Rückstand enthält die anderen Zuckerarten, außerdem etwa vorhandene Stärke und Dextrin. Man behandelt mit 50%igem Alkohol, in welchem nur *Lactose* ungelöst bleibt. Man löst in 5 ml Wasser und erhitzt mit 1,5 ml Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung 45 min auf 87°. Rückstand wird entfernt. Gelber Niederschlag in der Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser (Lactosazon) zeigt Lactose an. Die Lösung der anderen Zuckerarten wird in 2 Teile (5 und 15 ml) geteilt. In dem kleineren Teil prüft man mit $Co(NO_3)_2$-Lösung und Alkalilauge auf *Saccharose* (Amethystblaue Färbung). Der größere Teil der Lösung wird mit Essigsäure schwach angesäuert, mit 1,5 ml Phenylhydrazin versetzt und 45 min lang bei 87° digeriert. Bei Anwesenheit von *Glucose* scheidet sich gelbes Glucosazon ab. Das Filtrat gibt nach dem Abkühlen und Verdünnen mit Wasser gelbe Krystalle von *Maltose*-Osazon, das unter dem Mikroskop identifiziert wird.

A. Grohmann.

Eine Methode zur colometrischen Bestimmung reduzierender Zucker mit Triphenyltetrazoliumchlorid entwickelten A. M. Mattson und C. O. Jensen[1]. Die Methode beruht auf der Bildung des roten wasserunlöslichen Triphenylformazans[2] infolge Reduktion der Base. Die entstandene Formazanmenge ist der Menge reduzierender Zucker proportional.

Ausführung: 10 ml der zuckerhaltigen Lösung werden in einem 50ml-Kolben im Wasserbad 10 min bei 25° C gehalten, bis konstante Temperatur erreicht ist. Ebenso verfährt man mit einer Blindlösung (dest. Wasser). In jeden Kolben fügt man 10 ml n Natronlauge, vermerkt die Zeit, schwenkt die Kolben, um den Inhalt zu vermischen, gibt sie rasch in das Wasserbad zurück und beläßt sie darin 6 min zur Erreichung des Temperaturgleichgewichts. Dann versetzt man Probe und Blindlösung mit 2 ml Reagenslösung (frisch hergestellte Lösung von 0,5 g 2, 3, 5-Triphenyltetrazoliumchlorid in 100 ml Wasser). Man schüttelt und läßt die Kolben genau 30 min im Wasserbad. Nach dieser Zeit setzt man 10 ml einer Lösung, bestehend aus 15 ml konzentrierter Salzsäure in 100 ml Pyridin, zu. Das Pyridin löst das Formazan zu einer roten Lösung. Die Leerprobe bleibt farblos. Man liest mittels photoelektrischen Colorimeters die Durchlässigkeit bei $\lambda = 490$ mμ ab. Die Zuckergehalte entnimmt man einer vorher für Lactose, Invertzucker, Fructose und Glucose bestimmten Standardkurve. Die Abhängigkeit zwischen optischer Dichte der Lösungen von ihrer Zuckermenge (mg/10 ml Lösung) ist linear und entspricht der Formel $K = L/C$, worin K die Konstante, L die optische Dichte und C den Zuckergehalt bedeuten.

Zur Lactosebestimmung in *Milch* wird die Probe mit neutralem Bleiacetat[3] und Ammoniumoxalat geklärt. 10 ml des Filtrats entsprechen 0,5 g Milch. Die Konstante $K = 0{,}0268$. Die Werte stimmen mit Ergebnissen der Methode von Quisumbing und Thomas[4] gut überein.

[1] Analytic. Chemistry **22**, 182 (1950).

[2] Kuhn, R., u. D. Jerchel: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **74**, 949 (1941).

[3] Assoc. Offic. Agr. Chemists „Official and Tentative Methods of Analysis", 6. Aufl., 1945, S. 582.

[4] „Official and Tentative Methods of Analysis", S. 133.

Die Ermittlung von Glucose und Fructose in Gemischen erfolgt so, daß man aus den Werten nach QUISUMBING und THOMAS und nach den neuen den Gehalt an beiden Zuckern errechnet. Die Formeln lauten: $S = a \cdot F + G$ und $S' = a' \cdot F + G$. Darin bedeuten S und S' die Prozente Gesamtzucker nach den beiden Methoden, ausgedrückt als Glucose, a und a' die Konstanten für die relative Reduktionswirkung von Fructose in einem Fructose-Glucose-Gemisch nach beiden Verfahren, F den Prozentgehalt an Fructose und G den an Glucose. Die Differenz $A - a - a'$ ergibt sich aus $S - S'$ auf experimentellem Wege aus Lösungen mit bekanntem Zuckergehalt. A wurde zu 6,48 gefunden. Als Beispiel für diese Bestimmung wird das Ergebnis einer Honiganalyse angeführt. H. FREYTAG.

Zur Identifizierung der Zuckerarten haben W. R. FEARON und J. A. DRUM[1] aus der FOULGERschen Harnstoffreaktion[2] unter Weglassung des Zinnchlorids und Verwendung von Salzsäure an Stelle der Schwefelsäure eine äußerst empfindliche und trennscharfe Probe auf Keto-Hexosen entwickelt: Zu etwa 0,5—1 g Harnstoff gibt man in einer trockenen Porzellanschale 5—6 Tropfen konz. Salzsäure und 2—3 Tropfen (nicht mehr) Zuckerlösung, schwenkt um, bis der Harnstoff gelöst ist, und erhitzt in einem kochenden Wasserbad. Wenn die Zuckerlösung Fructose in einer Menge von 0,5—1% enthält, wird innerhalb 5 min ein glänzender türkisblauer Ring sichtbar, eventuell wird er eine schmale Zone von blauem Sirup einschließen. Stärker verdünnte Lösungen erfordern längere Zeit; aber die Probe zeigt noch 2 Tropfen einer 0,01%igen Fructoselösung ungefähr innerhalb 15 min an. Die äußerste Grenze der Reaktion liegt bei 5 μg Fructose oder 15 μg Sucrose (Saccharose). Größere Feinheit kann erzielt werden, wenn etwas Fructoselösung mit dem Harnstoff vor dem Zufügen der Säure konzentriert wird. Überschuß von Harnstoff ist notwendig, um die Färbung in der zähen Endmischung zu stabilisieren. Wasser schwächt die Reaktion ab. Schwefelsäure oder Bromwasserstoff an Stelle von Salzsäure zerstören die Färbung.

Die blaue Färbung ist charakteristisch für Keto-Hexosen einschließlich Fructoside, Sucrose und Inulin, sowie Sorbose. Nicht-Ketose-Zucker reagieren nur in verhältnismäßig hohen Konzentrationen und nach längeren Zeiten. Aldo-Pentosen und Pentosane geben gelbe Färbungen, Aldo-Hexosen und Hexosane rote oder purpurrote Färbungen. Krystalline Ascorbinsäure reagiert nicht, abgesehen von dem matten Blau, das einer Verschmelzung mit Sorbose zuzuschreiben ist. Gerade bei Gegenwart fremder Zucker kann die Fructose-Reaktion durch das frühe Auftreten des charakteristischen blauen Ringes erkannt werden. Für genaue Arbeiten ist es nötig, den Farbstoff mit Alkohol zu extrahieren und das Gemisch spektrographisch zu prüfen. Bei Ausführung der Reaktion als Tüpfelprobe ist der blaue Farbstoff unlöslich in Chloroform, leicht löslich in angesäuerten Alkoholen und verdünnten Säuren. Mit Alkalien schlägt er umkehrbar in Rot um. Wird die alkoholische Lösung konzentriert, so scheidet sich der Farbstoff als amorpher indigoähnlicher Niederschlag aus; in Krystallform ist er noch nicht erhalten worden. — Harnstoff kann nicht durch Ammoniumsalze, Acetamid, Glycin, Äthylcarbamat, Methylamin, Methylharnstoff oder Thioharnstoff ersetzt werden. Guanidinsalze geben mit Aldo-Hexosen so gut wie mit Fructose purpurrote Färbung.

Aceton ist die einzige Verbindung, die in ähnlicher Weise wie Harnstoff bei der Zuckerprüfung reagiert. Infolge seiner Flüchtigkeit kann es nicht zur Tüpfelprobe verwendet werden; es ist weniger empfindlich und weniger trennscharf.

A. GROHMANN.

[1] Analyst. (Lond.) **75**, 56 (1950).

[2] FOULGER, J. H.: J. Biol. Chem. **99**, 207 (1932).

Für die Halbmikrobestimmung von Lactose allein und in Gegenwart anderer Zucker benutzen F. H. Malpress und A. B. Morrison[1] die zuerst von Fearon (1942) beobachtete Farbreaktion von Lactose mit Methylamin in alkalischer Lösung. Die Verfasser haben in umfangreichen Vorversuchen die Faktoren geprüft, die die Reaktion beeinflussen. Genaue Werte werden nur dann erhalten, wenn nach einem strengen Zeitplan verfahren wird und wenn die Lactosekonzentrationen innerhalb des Bereichs von 0,05—0,2% liegen.

Arbeitsvorschrift: Die zu untersuchende Lösung (8 ml, 4—16 mg Lactose enthaltend) wird in ein Reagensglas pipettiert und mit 6 Tropfen (0,32 ml) einer Methylaminchlorhydratlösung (10 g in 100 ml) behandelt. Die Mischung wird, lose verschlossen, im siedenden Wasserbad erhitzt (genau 7 min und 5 sec), worauf 0,4 ml 4,4 n NaOH-Lösung zugefügt werden und 10 sec später die Mischung vom Wasserbad entfernt wird. Die rote Farbe entwickelt sich in den nächsten 2 min. Es wird die Extinktion bei 520 mμ gemessen.

Bei der Lactosebestimmung in Gegenwart von Glucose muß berücksichtigt werden, daß Glucose unter Entwicklung eines gelben Farbtones reagiert. Die Bestimmung der beiden Zucker ist auch ohne vorhergehende Vergärung möglich, wenn man die Extinktion bei 470 mμ noch hinzuzieht. Die Verfasser haben an Hand einer Reihe von Mischungen bekannten Gehaltes an Lactose und Glucose Kurven aufgestellt, die mit Hilfe der beiden Extinktionen die zugehörigen Mengen an Glucose und Lactose abzulesen gestatten. Die Empfindlichkeit der Methode wird mit $\pm$ 5% angegeben. In eiweißhaltigen Lösungen wird eine vorhergehende Fällung mit $Zn(OH)_2$ empfohlen. Maltose gibt eine ähnliche Färbung wie Lactose, kann aber durch Vergärung entfernt werden. Die Farbreaktion soll für Zucker mit 1,4-Verknüpfung charakteristisch sein. L. Acker.

Mit der Bestimmung des Gehaltes an Mark in frischen und getrockneten Zuckerrüben hat sich Th. J. Mitchell[2] beschäftigt. Er versteht unter Mark die unlöslichen Zellbestandteile. Da sie bei der Bestimmung der Saccharose in Zuckerrüben einen Volumfehler bedingen, ist zu dessen Berücksichtigung die genaue Kenntnis des Markgehaltes notwendig.

Die zu untersuchende Probe getrockneter Zuckerrübenschnitzel wird in einer Schlagkreuzmühle zu feinem Mehl gemahlen, das ein 80 Maschensieb noch passieren muß. Eine abgewogene Menge dieses Mehles wird in einem Becherglas mit Wasser von 50° behandelt, wobei 100 ml Wasser für 5 g Mehl verwendet werden. Nach einer Behandlung von 5 min Dauer wird schnell durch einen Büchner-Trichter filtriert. Das Mark wird in das Becherglas zurückgegeben und die Behandlung 3mal wiederholt. Nach dem 4. Auslaugen wird das Mark auf einem tarierten Papierfilter gesammelt und mit Wasser von 50° gewaschen, bis mit α-Naphthol keine Farbreaktion mehr erhalten wird. Man wäscht zum Schluß mit wenigen ml Alkohol nach. Der Rückstand wird 6 Std bei 105° getrocknet. Nach dem Veraschen wird nochmals zurückgewogen. Das Volumen, das durch das aschefreie Mark eingenommen wird, erhält man nach Division durch das vom Verfasser ermittelte spezifische Gewicht von 1,19. Bei getrockneten Schnitzeln beträgt der Gehalt an Mark durchschnittlich 22%, bezogen auf Trockensubstanz. L. Acker.

Stärkesirup in Marmeladen weisen H. Serger und A. Stumpf[3] nach, indem sie die filtrierte Lösung der Marmelade (1 + 9) mit Alkohol versetzen, worauf die für den Stärkesirup charakteristischen Dextrine ausfallen. Ein etwaiges Ausfallen von Pektinen muß berücksichtigt werden.

[1] Biochemical J. **45**, 455 (1949).
[2] Analyst **75**, 410 (1950).
[3] Die Stärke **3**, 68 (1949).

Zur quantitativen Bestimmung werden 50 ml einer Marmeladelösung (20 g in 100 ml) mit 5 ml Bleiessig versetzt und filtriert. 30 ml des Filtrats werden mit 5 ml Kaliumferrocyanidlösung (150 g in 1 l) vermischt und nach 15 min durch ein Kieselgurpapierfilter filtriert. Zu 25 ml des klaren Filtrates fügt man 2 Tropfen Essigsäure und 5 ml Zinkacetatlösung (230 g in 1 l) und filtriert nochmals. 5 ml dieses Filtrates versetzt man nun mit 0,5 ml konzentrierter Salzsäure und 50 ml 96%igem Alkohol. Bei Anwesenheit von Dextrinen entsteht eine milchige Trübung. Man läßt 1–2 Tage absitzen, gießt die Flüssigkeit von der am Boden haftenden zähen Masse ab, spült mit 96%igem Alkohol nach und trocknet 1 Std bei 110°. Die Menge des zugesetzten Stärkesirups wird aus dem mittleren Dextringehalt der Stärkesirupe errechnet. L. Acker.

Die zur Untersuchung von diätischen Nährmitteln dienenden Bestimmungsmethoden haben H. Hadorn und R. Jungkunz[1] einer kritischen Durchsicht unterzogen. Von den Saccharosebestimmungsverfahren empfehlen sie das von C. J. Kruisheer[2] angegebene Verfahren, bei dem nach Oxydation der Aldosen mit Jod in alkalischer Lösung das Reduktionsvermögen der Fructose vor und nach Inversion bestimmt wird, was jodometrisch oder mittels Luffscher Lösung erfolgen kann. Nach Ansicht der Verfasser gelingt die genaue quantitative Erfassung der verschiedenen Zuckerarten wie Maltose, Lactose usw. in komplizierten Gemischen mit chemischen Methoden nicht. Aber auch die mikrobiologischen Methoden zur getrennten Ermittlung dieser Zucker haben die Verfasser nicht befriedigt. — Zur Berechnung des Anteiles an *Milch-, bzw. Magermilchpulver* stützen sie sich auf den Caseingehalt. Sie verwenden zu seiner Bestimmung eine Modifikation der Methode von F. Härtel und F. Jäger[3], ziehen allerdings die entfettete Masse mit *kalter* Natriumoxalatlösung aus, wodurch das Mitlösen von Eiweißstoffen des Kakaos vermieden werden soll. Bei Gegenwart von viel Eipulver werden jedoch Proteine des Eies mit erfaßt, wobei jedes Prozent Eipulver 0,319% Casein vortäuscht. Zur Berechnung der fettfreien Milchtrockenmasse wird ein Durchschnittsgehalt von 32% an Casein zugrunde gelegt. — Zur *Bestimmung des Gesamtfettes* wird das zu untersuchende Gut in Wasser suspendiert, dann wird mit $CuSO_4$-Lösung gefällt und der getrocknete Rückstand mit Äther extrahiert. Das Milchfett wird aus der Buttersäurezahl errechnet, die im Halbmikroverfahren nach den Angaben Grossfelds[4] ermittelt wird. Die Berechnung des Anteiles an *Eipulver* basiert auf dem Gehalt an Cholesterin und Lecithin-P_2O_5. Cholesterin wird zweckmäßig nach dem Verfahren von H. Riffart und H. Keller[5] ermittelt, das verläßliche Werte liefert. Bei der Berechnung des Eipulvergehaltes aus dem Cholesterinwert muß berücksichtigt werden, daß auch Milchfett und Kakaofett etwas Sterine enthalten, die den Cholesterinwert erhöhen. Zur Korrektur werden 3 mg% für jedes Prozent Milchfett und 4 mg% für jedes Prozent Kakaofett in Anrechnung gebracht. Bei der Erfassung der *Lecithin-Phosphorsäure* stören große Mengen an Zuckern, da sie mit heißem Alkohol Klumpen bilden und das Herauslösen erschweren. Die Verfasser gehen deshalb wie bei der Gesamtfettbestimmung vor und trocknen den mit $CuSO_4$-Lösung erhaltenen Niederschlag an der Luft. Volleipulver enthält nach den Untersuchungen der Verfasser durchschnittlich 1,2% Lecithin-P_2O_5. Zur Berücksichtigung des Phosphatidgehaltes von Kakao wird ein Gehalt von 74 mg% Lecithin-P_2O_5 zugrunde gelegt. Voll- und Magermilchpulver wird mit 20 mg%

[1] Mitt. Lebensmittelunters. **40**, 416 (1949).
[2] Z. Unters. Lebensm. **58**, 261 (1929); vgl. diese Z. **82**, 326 (1930).
[3] Z. Unters. Lebensm. **44**, 291 (1922); vgl. diese Z. **96**, 237 (1934).
[4] Handbuch der Lebensmittelchemie Bd IV, S. 88 (Berlin 1938).
[5] Z. Unters. Lebensm. **68**, 114 (1934).

Lecithin-P_2O_5 in Rechnung gestellt. Für die Berechnung der *fettfreien Kakaomasse* dient als Grundlage ein Theobromingehalt von 3,2%. Zur Bestimmung der *diastatischen Kraft* wird die wäßrige Suspension des Nährmittels 30 min lang auf eine gepufferte Stärkelösung einwirken lassen. Das Ferment wird mit $HgCl_2$ inaktiviert. Die Bestimmung der gebildeten Zucker erfolgt mit Fehlingscher Lösung. — Die Brauchbarkeit der verschiedenen Methoden wurde an Modellmischungen nachgewiesen. L. Acker.

In den Untersuchungsmethoden für Malzextrakte (Nachtrag zum Kapitel „Diätetische Nährmittel" des Schweiz. Lebensmittelbuches 4. Auflage)[1] wird neben der offiziellen pyknometrischen Methode, die im allgemeinen um 2—3% zu hohe Werte liefert, noch ein Verfahren zur Ermittlung der *wahren Trockensubstanz* empfohlen. Die Substanz wird dabei mehrere Stunden bei 105° getrocknet. Aus den zu verschiedenen Zeiten vorgenommenen Wägungen lassen sich die Gewichtsverluste aus den parallel zum Trocknungsvorgang verlaufenden Zersetzungserscheinungen rechnerisch berücksichtigen. Man geht dabei folgendermaßen vor:

Etwa 1 g Malzextrakt wird in einer tarierten flachen Nickelschale in wenig destilliertem Wasser gelöst, auf der Schalenfläche möglichst gleichmäßig verteilt, die Hauptmenge des Wassers bis zu sirupöser Konsistenz auf dem siedenden Wasserbad verdampft und dann in einen vorgeheizten Trockenschrank von 105° gebracht (Zeit h_0). Nach genau 6 Std wird die Schale herausgenommen, im Exsiccator während 30 min erkalten gelassen und sofort, mit tariertem Uhrglas bedeckt, gewogen (g_1, h_1). Hierauf wird erneut im Trockenschrank bei 105° unter genau gleichen Bedingungen wie vorher während 4—6 Std getrocknet und nach dem Erkalten im Exsiccator während höchstens 30 min, mit tariertem Uhrglas bedeckt gewogen (g_2, h). Dann ist

$$\% \text{ Trockensubstanz} = \frac{g_2 (h - h_1) + (g_1 - g_2) h}{g (h - h_1)} \cdot 100$$

wobei: g = eingewogene Menge Malzextrakt, g_1 = Gewicht bei der ersten Rückwägung, g_2 = Gewicht bei der letzten Rückwägung (10—12 Std), h = Gesamtzeit der Trocknung bei 105°, h_1 = Zeit der Trocknung bei 105° vor der Wägung g_1.

Als *Rohmaltose* wird die aus dem Reduktionswert gegenüber Fehlingscher Lösung sich errechnende Maltose angegeben ohne Berücksichtigung der Tatsache, daß neben Maltose auch noch andere reduzierende Zucker im Malzextrakt vorkommen. Zur Klärung der Zuckerlösungen werden im Gegensatz zum Lebensmittelbuch IV an Stelle von Bleiacetat die Carréschen Lösungen empfohlen. Cu_2O wird im Allihnschen Röhrchen gesammelt und nach 25 minütigem Trocknen bei 105° als solches zur Wägung gebracht. Auf den Einfluß von starken Alkalien auf das Filtermaterial bei Verwendung von Glasfiltertiegeln wird aufmerksam gemacht und nachträgliche Wägung nach Entfernung des Cu_2O mit verdünnter Salpetersäure vorgeschlagen.

Die *Saccharose* wird aus der Differenz der Reduktionswerte vor und nach der Inversion (Zollvorschrift) berechnet. Die Prüfung auf *Invertzucker* erfolgt in bekannter Weise durch die Farbreaktion von Oxymethylfurfurol mit Resorcin. Die Bestimmung der *diastatischen Kraft* wird in Anlehnung an die Methode von Windisch-Kolbach vorgenommen, jedoch mit dem Unterschied, daß die Zuckerbestimmung gravimetrisch erfolgt. *Rohfaser* und *titrierbare Säure* werden in bekannter Weise ermittelt. Bei der Bestimmung des *Aschegehaltes* werden 3—4 g Malzextrakt mit 10 ml 0,1 n Lanthannitratlösung (oder Magnesiumacetatlösung) eingedampft und sorgfältig verascht. L. Acker.

[1] Mitt. Lebensmittelunters. **41**, 113 (1950); siehe auch O. Wyler, daselbst **41**, 128 (1950).

Für die Bestimmung von Persulfat in Mehl und Teig empfehlen M. E. Auerbach, H. Wm. Eckert und Eleanor Angell[1] ein Verfahren, das auf der Reoxydation von Leuco-fluorescein zu Fluorescein durch Persulfat-Ion beruht. Die Intensität der entwickelten Fluorescenz steht in einem reproduzierbaren Verhältnis zum Persulfatgehalt des Mehles.

Aufstellung der Eichkurve: In jedes von 5 Erlenmeyer-Kölbchen von 125 ml gibt man 1,0 g unbehandeltes persulfatfreies Mehl vom Typ des Mehles, das geprüft werden soll, ferner 0,5 g Filtrierhilfe zu und mischt. Dann fügt man 34, 33, 32, 30 bzw. 26 ml Wasser und 0, 1, 2, 4, 8 ml frisch bereiteter Ammoniumpersulfat-Standardlösung zu, die 5 μg NH_4SCN je ml enthält. In jedes Kölbchen kommen noch 4 ml 0,3 n Zinksulfatlösung und nach kräftigem Schütteln 12 ml 0,1 n Natriumhydroxydlösung. (Nun sollte die Mischung sehr schwach sauer sein. Ist sie alkalisch, wird das spätere Filtrat trüb sein.) Man verstopft die Kölbchen, schüttelt während 15 min gelegentlich um, filtriert dann durch Papierfilter, bringt 10 ml klares Filtrat aus jedem Kölbchen in ein Fluorometerrohr und fügt jeweils genau 0,2 ml reduziertes Fluoresceinreagens zu, das wie folgt bereitet wird: In ein 15 ml-Zentrifugenrohr gibt man 1 ml 0,2%iger Fluoresceinnatriumlösung, 5 ml Seignettesalzlösung (10 g/100 ml) und 4 ml 0,04 n Titan(III)chloridlösung, verschließt das Rohr mit einer Kappe, mischt den Inhalt gut und zentrifugiert, bis die überstehende Flüssigkeit klar ist (10 min bei 2000 Umdreh./min). Man mischt den Inhalt jeden Fluorometerrohres und läßt 30 min bei Zimmertemperatur stehen. Dann stellt man das Fluorometer mit dem persulfatfreien Mehlauszug auf Null ein und liest der Reihe nach die Fluorescenz-Intensität jedes Auszuges ab. Die Fluorescenz durch Standardbeträge von Persulfat schwankt schwach von Tag zu Tag; es ist deshalb nötig, jeden Tag eine Standardkurve aufzustellen, noch besser bei jeder Untersuchungsreihe.

Zur Untersuchung von Proben verfährt man wie bei Aufstellung der Eichkurve. Man verwendet je 1 g des zu untersuchenden Mehles. Enthält das Mehl mehr als 40 Teile Ammoniumpersulfat je Million Teile Mehl, dann nimmt man statt 10 ml Zinkfiltrat eine entsprechend geringere Filtratmenge. In diesem Falle wird durch Zusatz von Filtrat des nicht behandelten Mehles aus der Standardreihe auf 10 ml ergänzt; dies ist wichtig, um Reduktionsfehler auszugleichen. — Teigproben werden in gleicher Weise wie Mehl untersucht; Klumpen sind vorher zu zerkleinern. — Der Persulfatgehalt bleibt in nicht angereicherten Mehlen beim Lagern unverändert, sinkt dagegen rasch bei der Teigbereitung durch die Wasseraufnahme des Mehles und die Gärung (in 60 min bis auf 0). Backzutaten (Zucker, Fett, Salz, Hefe usw.) verzögern das Verschwinden des Persulfats um etwa 3 Std. Die Methode gestattet die Bestimmung von 5—100 Teilen Persulfat in 1 Million Teile Mehl mit Fehlern von $\pm$ 2,5 bis $\pm$ 10 Teilen je Million. Es ist möglich, daß einige Mehltypen eine Abänderung der Methode erfordern, z. B. eine größere Menge Zinkhydroxyd zur Erzielung klarer Filtrate. Vitaminanreicherung täuscht höhere Persulfatwerte vor. Man vermeidet Fehler, wenn man die Standardkurve mit angereichertem Mehl herstellt. A. Grohmann.

Eine Methode zur Bestimmung der vergärbaren Substanz in Getreidekörnern beschreiben R. T. Wisthoff und R. J. Allgeier[2]. Die gemahlenen Produkte werden zunächst sorgfältig mit Wasser gewaschen, wobei sowohl vorher wie nachher Wäschen mit Alkohol und Äther angeschlossen sind. Die Waschwässer werden vereinigt und eingedampft (von 180 ml auf 25 ml für eine Probe von 2 g). Durch Zugabe von 10 ml 1 : 1 verdünnter Salzsäure und einstündiges Erwärmen auf einem

[1] Cereal Chem. **26**, 490 (1949).

[2] Analytic. Chemistry **22**, 681 (1950).

siedenden Wasserbad wird verzuckert. Anschließend wird mit 25%iger Natronlauge neutralisiert und nach Reinigung durch Fällungen mit Bleiacetat und Kaliumoxalat der Gesamtzucker als Glucose nach LANE und EYNON[1] bestimmt. Zur Bestimmung der Kohlenhydrate in den gewaschenen Produkten wird die Methode von O. S. RASK[2] verwendet. An Stelle der Fällung der Stärke aus der Lösung in konzentrierter Salzsäure durch Alkohol wird aber folgendermaßen verfahren: Man neutralisiert etwa $^2/_3$ der Säure durch Zugabe von 50 ml 2 n Natronlauge zu 25 ml Lösung, hydrolysiert durch einstündiges Erwärmen auf dem siedenden Wasserbad, neutralisiert nach Abkühlen mit 2 n NaOH-Lösung und fügt 10 ml gesättigte neutrale Bleiacetat-Lösung zu. Von der entstehenden Fällung wird abfiltriert und der Zuckergehalt wie in den Waschwässern bestimmt. Beide Werte zusammen ergeben den Gehalt an vergärbarer Substanz. Deren direkte Bestimmung geschah auf folgende Weise: Man versetzte mit 1% Malz, ließ 30 min bei 63—66° C stehen, steigerte die Temperatur langsam auf 90° bis 93°, behandelte 30 min bei dieser Temperatur und erhitzte anschließend 1 Std lang im Autoklaven bei 1,4 kg/cm². Die Maische wurde dann auf 63° C gekühlt, mit 7% Malz versetzt, 30 min bei 63° bis 66° behandelt, auf 32° abgekühlt, mit 4 Vol.-% Hefe und zur Verhütung von Infektionen mit 0,01% Ammoniumfluorid versetzt. Die Vergärungsdauer betrug 120 Std bei 30° C, worauf man den Alkohol abdestillierte. Die nach beiden Methoden erhaltenen Werte stimmen sehr gut überein, während die Hydrolysen-Methode[3] höhere Zuckergehalte ergibt, die nicht den durch Vergärung erhältlichen entsprechen. H. HAAS.

Die Fehlerquellen bei der Bestimmung des Gefrierpunktes der Milch haben R. W. SUTTON, J. MARKLAND, A. BARRACLOUGH und W. B. CHAPMAN[4] eingehend studiert. Sie empfehlen die Standardisierung der Thermometer mit Saccharoselösungen von 7, 7,5 usw. bis zu 10%, wodurch Ungleichmäßigkeiten in der Capillare erkannt werden können. Die Ablesung der Temperatur wird durch den Luftdruck etwas beeinflußt, weiterhin durch Temperatureffekte, wenn z. B. der Gefrierpunkt des reinen Wassers und der der reinen Milch bei verschiedenen Raumtemperaturen bestimmt werden, dann auch durch mechanische Effekte, wenn die Messungen sich über einen längeren Zeitraum erstrecken, erklärbar durch eine Verzögerung in der Kontraktion des Glases. Die Stellung der Thermometerkugel und ihr Abstand von der durch das äußere Bad gekühlten Wand ist von Bedeutung. Die Art des Rührens wirkt sich so aus, daß bei heftigem Rühren eine etwas größere Depression erhalten wird. Vorzüge und Nachteile der in England gebräuchlichen Apparate werden erörtert. L. ACKER.

Zur Fettbestimmung in Milch und Milchprodukten empfehlen J. J. CVANG und P. M. LITVINENKO[5] eine säurefreie Methode, wobei sie die butyrometrische Methode von GOLOGORSKIJ und KOGAN überprüfen und modifizieren. In das Butyrometer werden zuerst 9 ml 10%iger Natrium- oder Kaliumcarbonatlösung eingefüllt, danach 3,5 ml Alkoholgemisch, bestehend aus 1 Teil Amyl- und 6 Teilen Äthylalkohol, und zum Schluß 9 ml Milch. Die Ablesung erfolgt nach Erwärmen des Butyrometers

[1] J. H. LANE und LEWIS EYNON, "Determination of reducing sugars by FEHLINGS solution with Methyleneblue Indicator", London, England, Normla Rodger, 1934.

[2] J. Assoc. Offic. Agr. Chemists **30**, 376 (1947).

[3] Assoc. Offic. Agr. Chemists "Official and Tentative Methods of Analysis", 6th ed., p. 410, 1945.

[4] Analyst **75**, 42 (1950).

[5] Gig. i. San. (Hygiene u. Sanitätswesen) **3**, 51 (1950) [Russisch].

auf dem Wasserbad und anschließendem Zentrifugieren. Bei 560 durchgeführten Analysen wurde in 464 Fällen eine völlige Übereinstimmung mit den nach der Säuremethode von GERBER erhaltenen Zahlen erzielt, in 96 Fällen betrug die Abweichung 0,1—0,3%. A. TROFIMOW.

Zur maßanalytischen Bestimmung von Chloriden in mit Bichromat versetzten Milchen verfährt M. PÉRONNET[1] im wesentlichen nach bekannten Verfahren. Er entfernt das Eiweiß mit Kaliumferrocyanid und Zinkacetat und fällt anschließend das Bichromat in schwach alkalischer Lösung mit Bariumnitrat. Dadurch ist in der nunmehr farblosen Lösung eine einwandfreie Titration nach Volhard möglich.

Man versetzt 20 ml Milch mit etwa 100 ml destilliertem Wasser und je 1 ml Kaliumferrocyanidlösung (15%ig) und Zinkacetatlösung (30%ig). Nach 2 min neutralisiert man mit 0,1 n Sodalösung und fügt darüber hinaus noch 5 ml dieser Lösung hinzu. Nach weiteren 5 min werden 10 ml einer 5%igen Bariumnitratlösung zugefügt. Unter häufigem Umschütteln läßt man 15 min stehen. Man füllt auf 200 ml auf, filtriert und verwendet 100 ml des Filtrates nach Ansäuern mit Salpetersäure zur Titration nach VOLHARD. L. ACKER.

Eine Natriumbestimmung in Käse gibt F. TH. VAN VOORST[2] an. 10 g Käse werden in einer Platinschale verkohlt, mit destilliertem Wasser ausgezogen und in einen Meßkolben von 100 ml Inhalt filtriert. Filter und kohliger Rückstand werden dann verascht. Die wäßrigen Auszüge der Asche werden in denselben Meßkolben filtriert. Nach Zugabe von 4 ml gesättigter Bariumhydroxydlösung und 5 ml 2 n Ammoniumcarbonatlösung wird aufgefüllt und filtriert. 75 ml des Filtrats dampft man in einer Platinschale ein und glüht. Der Rückstand wird in destilliertem Wasser aufgelöst, auf 50 ml aufgefüllt und filtriert. Zu 5 ml des Filtrats (750 mg Käse entsprechend) fügt man 5ml Alkohol (90%ig) und 10 ml Natriumreagens nach KAHANE (Magnesiumuranylacetat) und läßt über Nacht stehen. Man filtriert durch einen Glasfiltertiegel 1 G 3 und spült den im Gefäß verbliebenen Rückstand mit Filtrat auf das Filter. Nach dem Absaugen gibt man 2 ml des Fällungsreagenses auf das Filter, läßt es 5 min über dem Niederschlag stehen und saugt wieder ab. Dann wäscht man zweimal mit Alkohol (96%ig) und darauf mit Aceton und trocknet bei 100—110°. Falls die Niederschlagsmenge sich in der Höhe von 100—200 mg bewegt, erhält man durch Multiplikation mit 0,00205 den Gehalt an Natrium im Prozent. L. ACKER.

Die Bestimmung von Fremdbestandteilen in Käse nach F. KÄGI[3] lehnt sich an die amerikanischen Vorschriften an. Der schwierigste Teil der dazu vorgeschlagenen Verfahren ist das Inlösungbringen des Käses, das einerseits so geleitet werden muß, daß jedes Stückchen Käse gelöst wird, andererseits aber die Nagerhaare, auf die es den Überwachungsorganen besonders ankommt, nicht in ihrem Aussehen verändert werden und dadurch die Erkennbarkeit erschwert wird.

In 200 ml 15%ige Natriumcitratlösung, die in einem Becherglas auf dem Wasserbad auf 65° erwärmt worden sind, werden 100 g Käse in Stückchen unter Rühren eingetragen. Die Temperatur sollte 62° nicht überschreiten. Nach 5—15 min langem Rühren werden 100 ml Wasser und ebensoviel Natriumcitratlösung zugesetzt. Bei weiterem Rühren entsteht nach ½—1½ Std eine homogene Emulsion. Man filtriert durch ein weiches Filter oder ein Filtertuch von 0,1 mm Maschenweite, wobei ständig ein Strahl heißen Wassers auf das Filter gerichtet wird. Eine zerlegbare Filternutsche bewährt sich hierbei am besten. Das Filter wird zuletzt mit

[1] Ann. pharm. franç. **7**, 212 (1949).
[2] Chem. Weekbl. **46**, 322 (1950).
[3] Mitt. Lebensmittelunters. **41**, 58 (1950).

Alkohol behandelt und getrocknet. Der Objektträger, der das Filter aufnimmt, wird zum Aufhellen des Papierfilters mit 1–3 Tropfen Paraffinöl benetzt.

Bei Ziegerkäse ist eine besondere Behandlung notwendig. In 750 ml n Salzsäure werden in der Siedehitze 100 g zerdrückter Ziegerkäse unter intensivem Rühren eingetragen. Man rührt und erhitzt weiter, bis das Eiweiß feinflockige Struktur angenommen hat ($^1/_4$–$1^1/_2$ Std). Danach läßt man 5—10 min absetzen und bringt die Suspension auf ein Filter von etwa 10 cm Durchmesser und 0,1 mm Maschenweite. Durch Behandeln mit heißem Wasser löst sich nun das Eiweiß auf. Der Filterrückstand wird in eine etwas abgeänderte Wildmansche Fangflasche durch Abschwemmen mit 60%igem Alkohol gebracht. Die Flasche besteht aus einem steilwandigen Erlenmeyer-Kolben, in den ein Glasstab mit einem zum Propeller ausgebildeten Ende bis fast an den Boden eingeführt ist. In halber Höhe dieses Stabes ist ein Gummistopfen befestigt, mit dem beim Heben des Stabes der Flaschenhals von innen verschlossen werden kann. Die Oberfläche des Alkohols soll sich etwa 3 cm über dem Propeller befinden. Nun wird ein Gemisch aus 2 Teilen Benzin und 1 Teil Maschinenöl in einer Menge zugesetzt, die etwa $^2/_3$ des Volumens des Flaschenhalses ausmacht. Man erzeugt durch schnelles Rühren (2—3 min) eine blasenfreie Emulsion. Unter langsamerem Rühren wird nun 60%iger Alkohol zugegossen, so daß sich mit der Zeit die ganze Benzin-Ölmischung mitsamt den Unratteilchen im Flaschenhals vereinigt. Mit Unterbrechungen läßt man den Rührer kurz laufen, um eingefangene Öltröpfchen zu befreien. Nach einer halben Stunde wird der Flaschenhals durch Heben des Glasstabes verschlossen, worauf man den Inhalt des Flaschenhalses auf ein Filter bringt. Als Spülflüssigkeit verwendet man dabei außer Alkohol auch Äther oder Benzin. Bei der Auswertung ist zu beachten, daß Ziegerkleehaare, wenn die Anwachsstellen fehlen, schwer von Nagerhaaren zu unterscheiden sind. L. Acker.

Bei der Schnellfettbestimmung zur Betriebskontrolle von Kakaoerzeugnissen nach F. X. Kobe[1] wird das zu untersuchende Material mehrmals mit Petroläther in der Kälte behandelt, der Extrakt wird durch Zentrifugieren vom Rückstand getrennt.

2 g der Probe werden in einem Zentrifugenglas (50 ml Inhalt) mit 30 ml Petroläther (Kp. unter 60°) verrührt. Das Zentrifugenglas wird danach mit einem Korkstopfen verschlossen und zentrifugiert. Das klare Zentrifugat wird in einen vorher gewogenen Aluminiumbecher von 250 ml Inhalt übergeführt. Der Rückstand im Zentrifugenglas wird mit weiteren 30 ml Petroläther extrahiert. Es wird dann in der gleichen Weise wie vorher verfahren. 3 Extraktionen sind ausreichend, bei flüssigen Schokoladen, Überzugsmassen und dergleichen sind 4 Extraktionen vorzusehen. Das Lösungsmittel wird aus dem Al-Becher über einer Heizplatte verdampft, durch einen Luftstrom wird der Rest an Lösungsmittel vertrieben, bis der Rückstand geruchsfrei ist. Nach dem Erkalten im Exsiccator wird gewogen.

Bei Anwendung des Verfahrens auf Kakaobohnen und Kakaoschalen ist eine sorgfältige Zerkleinerung des Probenmaterials notwendig. Bei fettreichen Kakaoerzeugnissen wird die Extraktion erleichtert, wenn man die Probe nach dem Wägen mit Puderzucker verreibt. Bei vorherigem Wägen des Zentrifugenglases ist auch eine indirekte Fettbestimmung möglich, wobei das Glas samt Rückstand nach Extraktion und Trocknen bei 60—65° zurückgewogen wird. Allerdings ist diese indirekte Methode nur von geringer Genauigkeit. Vom Verfasser wurden die verschiedensten Schokoladeerzeugnisse auf ihren Fettgehalt untersucht und die Ergebnisse mit den nach der offiziellen AOAC-Methode erhaltenen verglichen. Die Schnellmethode lieferte brauchbare Werte, die durchschnittlich um 0,1% tiefer lagen als die nach der offiziellen Methode erhaltenen. L. Acker.

[1] Analytic. Chemistry **22**, 700 (1950).

Zur Bestimmung des Gesamtfettes sowie zur Bestimmung und Berechnung des Milchfettes in Milchschokoladen machen H. Hadorn und R. Jungkunz[1] ausführliche Angaben. Bei der Bestimmung des *Gesamtfettes* in Milchschokoladen ist zu beachten, daß Petroläther ausschließlich Fett löst, während Äthyläther bei längerer Extraktion noch andere Substanzen aus der Kakaomasse löst (Theobromin, Phosphatide). Direkte Extraktion ohne Aufschluß oder Vorbehandlung erfaßt das Fett nicht immer quantitativ, weil es gelegentlich eingeschlossen sein kann (Form der Lactose im verwendeten Milchpulver). Das Säure-Aufschlußverfahren liefert in keinem Falle zu niedrige, eher zu hohe Werte, weil dabei auch Phosphatide zersetzt und deren Fettsäuren mitbestimmt werden. An Milchschokoladen probierten die Verfasser die Zentrifugenmethode nach dem Schweizer Lebensmittelbuch aus (Extraktion mit Äthyläther und Petroläther), ferner die „Internationale Methode" (Aufschluß mit 4 n Salzsäure, Extraktion mit Petroläther) und das Koagulationsverfahren nach Grossfeld. Auf Grund ihrer Erfahrungen empfehlen die Verfasser ein modifiziertes Koagulationsverfahren nach Grossfeld: 5 g geraspelte Schokolade werden in etwa 80 ml heißem Wasser gelöst. Nachdem keine Klümpchen mehr vorhanden sind, wird gekühlt, mit 5 ml Fehlingscher Kupferlösung versetzt, etwa 10 min stehengelassen, hierauf durch ein angefeuchtetes Faltenfilter von 15 cm Durchmesser filtriert und ausgewaschen. Das Filter breitet man auf einem Teller aus und läßt es an der Luft trocknen. Das getrocknete Faltenfilter bringt man in einen Extraktionsapparat nach Pritzker-Jungkunz und extrahiert ungefähr 2 Std lang mit Petroläther. Nachdem die Hauptmenge des Fettes extrahiert ist, wird die Extraktion unterbrochen. Man nimmt das Filter heraus, kratzt den Rückstand mit einem Spatel ab, ohne das Filter zu verletzen, und verreibt denselben in einem Mörser mit 2—5 g wasserfreiem Natriumsulfat. Diese Mischung bringt man erneut ins Filter zurück und extrahiert nochmals während 3—4 Std. Der Petroläther wird abdestilliert und der Rückstand bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. — Dieses Verfahren ist angenehmer durchzuführen, liefert reineres Fett (keine Zersetzungsprodukte von Zucker, Phosphatiden, Kakaofarbstoffen) und ist besonders gut geeignet zur Gewinnung größerer Fettmengen zur Bestimmung der Reichert-Meissl-Zahl (RMZ) und anderer Kennzahlen. Bei größeren Fettmengen muß zur Entfernung der hartnäckig festgehaltenen letzten Petrolätherreste genügend lange (4—6 Std) getrocknet werden.

Das Gesamtfett der Milchschokoladen besteht hauptsächlich aus Kakaofett, Milchfett, eventuell Kokos- und Palmkernfett. Zur Bestimmung und Berechnung der *Milchfettmenge* im Gesamtfett empfehlen die Verfasser die Bestimmung der Halbmikrobuttersäurezahl (HBuZ nach der Methode Grossfeld[2]). Diese Methode hat gegenüber der Bestimmung der RMZ den Vorteil, daß zur Analyse wenig Fett erforderlich ist und ein Kokosfettgehalt unter 30% keine merklichen Fehler verursacht. Da die mittlere Buttersäurezahl von Milchfett 20 beträgt, findet man: % Milchfett in der Schokolade = Gesamtfett · HBuZ/20.

Als Verfälschung von Kakaobutter und Schokoladenfett, besonders bei Importmilchschokoladen zur Vortäuschung höheren Milchfettgehaltes, kommen *Kokos- und Palmkernfett* in Betracht. Ein Zusatz dieser Fette ist durch die Polenske-Zahl (PZ), RMZ oder Verseifungszahl (VZ) nachzuweisen, auch bei Gegenwart von Milchfett. Das aus der Schokolade isolierte Gesamtfett wird in allen Fällen eine geringe, vom Milchfettgehalt herrührende PZ aufweisen. Da die PZ des Milchfettes höchstens 5,0 betragen darf, läßt sich aus dem Milchfettgehalt die höchstzulässige PZ des Gesamtfettes (PZ max. = Milchfettgehalt im Gesamtfett · 0,05) berechnen.

[1] Mitt. Lebensmittelunters. **41**, 137 (1950).

[2] Grossfeld, J., u. F. Wissemann: Z. Unters. Lebensm. **54**, 352 (1927); vgl. diese Z. **75**, 70 (1928); Handb. d. Lebensm.-Chemie IV, 87 (1939).

Wird eine höhere PZ gefunden, so kann auf die Anwesenheit von Kokos- oder Palmkernfett geschlossen werden. Eine quantitative Bestimmung des Kokosfettes aus der PZ oder A-Zahl ist nur möglich, wenn normales Kokosfett vorliegt. Viel häufiger als Kokosfett werden zur Fälschung Kokosstearin oder gehärtetes Kokosfett oder auch Palmkernfettzubereitungen benutzt. Alsdann ist wegen der schwankenden Eigenschaften dieser Fette nur eine ganz grobe Schätzung ihrer Menge möglich. — Zur Prüfung auf Kokos- oder Palmkernfett kann man auch die VZ und RMZ heranziehen. Nur Fettmischungen, welche Butterfett, Kokos- oder Palmkernfett enthalten, weisen Verseifungszahlen über 200 auf. Die JUCKENACKsche Differenz D = VZ — (200 + RMZ) ist bei allen Mischungen, die kein Kokosfett enthalten, entweder null oder negativ. Eine positive Differenz zeigt mit Sicherheit Kokos- oder Palmkernfett an. — Ist die GROSSFELDsche Differenz D = VZ — (200 + 1,5 HBuZ) null oder negativ, so ist kein (oder höchstens geringe Mengen) Kokosfett anwesend. Ist die Differenz positiv, darf mit Sicherheit auf einen Zusatz von Kokos- oder Palmkernfett geschlossen werden.

Für die Bestimmung des Gesamtfettes und des Milchfettes in Milchschokolade wird also folgender Analysengang vorgeschlagen: 1. Man bestimmt in einer Einwaage von 5—10 g das Gesamtfett nach der Koagulationsmethode; 2. mit 0,5 g des isolierten Schokoladefettes wird die HBuZ bestimmt. Daraus berechnet man den Milchfettgehalt der Schokolade nach der Formel: % Milchfett in der Schokolade = Gesamtfett · HBuZ 20; 3. zur Prüfung auf Kokosfett bestimmt man die VZ mit 1—2 g Schokoladefett. Falls die Differenz D = VZ — (200 + 1,5 · HBuZ) positiv ausfällt, ist mit der Anwesenheit von Kokos- und Palmkernfett zu rechnen.

A. GROHMANN.

Zur Bestimmung des Coffeins in Kaffee-Extrakten perforieren H. HADORN und R. JUNGKUNZ[1] die ammoniakalische Lösung des Extraktes mit Chloroform und trennen vom Rohcoffein die Begleitstoffe durch Chromatographie ab. Um eine völlige Elution des Coffeins zu ermöglichen, muß die Säule aus Al_2O_3 mit Chloroform getränkt sein, das mit Ammoniak gesättigt ist.

Das zu verwendende Al_2O_3 wird folgendermaßen aktiviert: Das Präparat (Al_2O_3 nach BROCKMANN) wird mit etwa 2%iger Salpetersäure gewaschen, abgenutscht und an der Luft getrocknet. Nach Glühen in einer Platinschale läßt man in einem Exsiccator erkalten. Um die Aufnahme von Feuchtigkeit zu verhindern, wird das aktivierte Präparat mit Chloroform befeuchtet.

Von 100%igen Kaffee-Extrakten werden etwa 2 g, von 50%igen 4—5 g in 40—50 ml heißem Wasser gelöst. Nach Zugabe von 5 ml 25%igem Ammoniak wird mindestens 2 Std mit Chloroform perforiert. Man gewinnt aus dem Chloroformauszug nach Abdampfen ein gelb bis braun gefärbtes Coffein, das 5—10 min bei 105° getrocknet wird. In einem Glasrohr von 1 cm Durchmesser und etwa 30 cm Länge bereitet man aus 5 g Al_2O_3 eine Säule, die mit ammoniakgesättigtem Chloroform getränkt wird (hergestellt durch Schütteln von 50 ml Chloroform mit 20 ml 25%igem Ammoniak, Trocknen der Chloroformschicht mit $CaCl_2$). Das Rohcoffein wird in 5—10 ml wasserfreiem Chloroform gelöst und unter schwachem Saugen durch die Säule geschickt. Zur Elution verwendet man 40 ml reines Chloroform. Nach dem Ergebnis entsprechender Versuche genügt diese Menge völlig zur quantitativen Elution. Das Eluat wird in einem gewogenen Kölbchen gesammelt, bei 105° getrocknet und gewogen. Das chromatographisch gereinigte Coffein ist 99—100%ig. Nur aus coffeinfreien Extrakten, bei denen man mit einer Einwaage von 10 g arbeiten muß, wird ein unreines Coffein erhalten, so daß sich hier noch eine Stickstoffbestimmung nach KJELDAHL im Rückstand empfiehlt. Das

[1] Mitt. Lebensmittelunters. **40**, 190 (1949).

Verfahren eignet sich auch zur Bestimmung von Coffein in Rohkaffee, wobei man von einem Extrakt (10 g in 200 ml Wasser) ausgeht. Bei Röstkaffee erhält man nach diesem Verfahren zu niedrige Werte, da der Kaffeesatz einen Teil des Coffeins adsorbiert. L. Acker.

Die Bestimmung der Tomatentrockenmasse in Tomatenerzeugnissen nach F. G. Stock[1] stützt sich auf die Ermittlung des Lycopins durch Absorptionsspektrographie. Die Absorptionskurve des Lycopins besitzt 2 stark ausgeprägte Maxima bei 475 mμ und 505 mμ. Das erste ist zur Auswertung ungeeignet, da in diesem Bereich auch Carotin stark absorbiert, dagegen kann bei 505 mμ die Absorption von Carotin vernachlässigt werden. Eine Abtrennung der Carotine etwa durch Chromatographie ist daher bei diesem Verfahren nicht notwendig. Die Bestimmung wird dann folgendermaßen ausgeführt:

Etwa 5 g Püree, Ketchup oder dergleichen werden genau in eine Porzellanschale eingewogen und mit Sand vermischt. In einem Vakuumexsiccator wird über $CaCl_2$ mindestens 16 Std getrocknet. Nach Zerkleinerung in einem Mörser extrahiert man in einem Extraktionsapparat 3 Std mit Aceton unter Vermeidung direkter Sonnenbestrahlung. Der Extrakt wird zur Trockne verdampft und mit Leichtbenzin (Kp. 80—100°) aufgenommen und aufgekocht. Nach Auffüllen auf ein geeignetes Volumen (etwa 150 ml) wird die Absorption bei 505 mμ bestimmt. Diese Lösung kann auch über Nacht im Dunkeln aufbewahrt werden ohne nennenswerte Einbuße an Lycopin.

Zur Berechnung wird angenommen, daß E (1%/1 cm 505 mμ) für Lycopin angenähert 2000 ist. Auf Grund zahlreicher Bestimmungen in Tomaten verschiedenster Herkunft ergab sich als Mindestwert für reife Tomaten ein Lycopingehalt von 1500 μg pro Gramm Tomatentrockensubstanz. Unter Zugrundelegung dieses Wertes läßt sich dann die aus Tomaten stammende Trockensubstanz in Tomatenerzeugnissen berechnen. Nach den Untersuchungen des Verfassers sind die Lycopinwerte verschiedenster Tomaten im Reifezustand von diesem Mindestwert nicht sehr verschieden und schwanken in erträglichen Grenzen. L. Acker.

Zur Bestimmung des Eigehaltes in Mayonnaisen und dergleichen ziehen C. G. Daubney und G. E. W. Sexton[2] den Cholingehalt des hydrolysierten Lecithins heran, den sie über das Cholinreineckat auf colorimetrischem Wege bestimmen. Von den möglichen Inhaltsbestandteilen solcher Erzeugnisse stört lediglich die Anwesenheit von weißem Senf die Bestimmung, und zwar insofern, als ein Inhaltsstoff des weißen Senfs, das Sinalbin, ebenfalls Cholin als Komponente enthält.

10 g Mayonnaise werden in einem 150 ml-Kolben, der einige Glaskügelchen enthält, eingewogen, und mit 20 ml verdünnter Salzsäure (5 + 3) 5 min auf dem Wasserbad zur Zerstörung schaumliefernder Substanzen erwärmt und dann 1 Std am Rückfluß gekocht. Der Kühler wird danach mit 10 ml heißem Wasser nachgespült und der Inhalt des Kolbens in einen Scheidetrichter übergeführt. Man entfernt die Hauptmenge an Fett durch Ausschütteln mit 40 ml Methyläther, läßt die wäßrige Schicht durch ein Filter, wäscht die Ätherschicht 2mal mit 20 ml Wasser und engt Filtrat und Waschwasser etwas ein. Nun gibt man zur Neutralisation die berechnete Menge an KOH hinzu und anschließend 20 ml gesättigte Bariumhydroxydlösung. Nach Zugabe eines Tropfens einer 1%igen alkoholischen Thymolphthaleinlösung wird tropfenweise mit Eisessig die blaue Farbe eben zum Verschwinden gebracht. Nach 1stündigem Stehen im Kühlschrank wird unter leichtem Saugen durch eine Sinterplatte filtriert. Das Filter wird nachgewaschen,

[1] Analyst (Lond.) **75**, 117 (1950).
[2] Analyst (Lond.) **75**, 305 (1950).

zum Filtrat fügt man 6,0 ml einer 2%igen methanolischen Lösung von Ammoniumreineckat. Man läßt über Nacht zur Vervollständigung der Fällung stehen. Die rosafarbige Fällung von Cholinreineckat wird auf einem Glasfiltertiegel gesammelt, 2mal mit je 10 ml eiskaltem Wasser und schließlich 3mal mit 2,5 ml n-Propylalkohol gewaschen. Die von Lösungsmittel befreite Substanz wird in Aceton gelöst, die Lösung im 50 ml-Meßkolben mit Aceton zur Marke aufgefüllt. Die Farbe der erhaltenen Lösung wird mit Standardlösungen von Cholinreineckat verglichen. Die Messung soll innerhalb 30 min nach Auflösen des Reineckates erfolgen. — Trockenei enthält durchschnittlich 16 mg Cholin pro Gramm, Trockeneigelb 22 mg. L. Acker.

Über Prüfungen von Lebensmitteln auf Verdickungsmittel, insbesondere von Fleischerzeugnissen auf Johannisbrotkernmehl berichtet O. Wyler[1]. Die künstlichen Verdickungsmittel sind meist pflanzlichen Ursprungs wie viele Lebensmittel selbst; ihre chemische Struktur bedingt Ähnlichkeiten in ihren Eigenschaften und bietet daher für die einzelnen Stoffe wenig typische Reaktionen, meist nur Gruppenreaktionen. Der mikroskopische Nachweis versagt oft, weil die Verdickungsmittel meist in verquollenem Zustand zur Untersuchung kommen, wodurch charakteristische Formen nicht mehr zu erkennen sind. Es fehlen auch die sonst typischen Verunreinigungen, welche Rückschlüsse zuließen; denn die Verdickungsmittel kommen frei von unwirksamen Begleitstoffen in den Handel. Der Nachweis durch erhöhte Viscosität der Lösungen versagt in der Praxis ebenfalls vielfach. Zum chemischen Nachweis von Johannisbrotkernmehl (Carubin) in Fleischerzeugnissen und Wurstwaren laugt man diese mit heißem Wasser aus. Die wäßrige Lösung wird von Fett und koagulierbaren Bestandteilen durch Zentrifugieren befreit und kann auf die Gegenwart von Gelatine, Pektin, Alginat, Stärke (Dextrin) und Glykocellon geprüft werden[2]. Zur Prüfung auf Johannisbrotschleim scheidet man aus der Lösung mit Carrez-Lösung I [15%ige Lösung von $K_4Fe(CN)_6$] und Carrez-Lösung II (30%ige Lösung von $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) Gelatine, Pektin, Alginat und Glykocellon ab und zentrifugiert. Die Lösung enthält nun noch Stärke, Tylose, Johannisbrotschleim. Die Stärke (Gewürzstärke und zugesetzte Stärke) wird durch Einwirkung eines Tropfens diastasereichen Malzextraktes während kurzer Zeit fermentativ verzuckert. In der gereinigten Lösung wird auf Tylose und Johannisbrotschleim geprüft durch Fällung mit Tanninlösung, wobei grobflockige Niederschläge entstehen, die zum Unterschied von anorganischen Ausfällungen sich mit Beizenfarbstoffen, wie z. B. Malachitgrün, anfärben. Zur Trennung von Tylose, die gleichzeitig mit Tannin ausfällt, wird obige gereinigte Lösung mit 50%igem Alkohol gefällt: Tylose bleibt in Lösung, während das Carubin darin unlöslich ist. Wäßrige Carubinlösungen gelieren mit Borax. In wäßrigen Lösungen konnte selbst 0,01% Johannisbrotschleim noch festgestellt werden, während in Wurstwaren Gehalte von 0,1% einwandfrei nachgewiesen wurden. In künstlich gelierten Fruchtzubereitungen mit Johannisbrotmehl als Geliermittel konnte das Carubin nach Abstumpfung der Fruchtsäure mit einigen Tropfen konzentrierter Natronlauge nachgewiesen werden. — Eine Tabelle zeigt die Heranziehung der organoleptischen Prüfung (Degustation) zum Nachweis von Johannisbrotmehl in Lebensmitteln. Danach erkennt unser Gaumen Zugaben desselben

[1] Mitt. Lebensmittelunters. **41**, 46 (1950).

[2] Nachweise: *Gelatine* gibt mit Pikrinsäure gelben Niederschlag, *Stärke (Dextrin)* wird mit Jodlösung erkannt. *Pektin (Alginat)* geliert mit Thoriumnitratlösung, 96%igem Alkohol, gibt mit $CaCl_2$-Lösung ein Gel, mit Salzsäure-Naphthoresorcin rotviolette Färbung usw., *Glykocellon* flockt aus mit Thoriumnitrat-, $CuSO_4$-, $BaCl_2$-Lösung, gibt auch schwache Flockung mit Alkohol.

in Mengen von über 3% ohne weiteres an der Beschaffenheit der Wurstwaren. Sobald aber die Werte darunter fallen und keine Vergleichsmöglichkeiten mit einwandfreier Ware vorhanden sind, versagt unser Geschmackssinn meistens.
A. Grohmann.

Die Mohlersche Reaktion[1] **auf Benzoesäure** beruht auf dem Farbumschlag, der eintritt, wenn man die Nitrierungsprodukte in ammoniakalischem Milieu mit gelbem Schwefelammonium versetzt (gelbe bis rotbraune Färbung). Andere aromatische Stoffe (Salicylsäure, Zimtsäure, Luminal) geben analoge Reaktionen. L. Rosenthaler und L. Capuano[2] untersuchten die Nitrierungsprodukte, die bei Anwendung der Reaktion auf *Salicylsäure* entstehen: Man löste 10 g Salicylsäure in 100 g konzentrierter Schwefelsäure, trug in diese Lösung auf dem Wasserbad 40 g Natriumnitrat in Anteilen von 5 g (Intervall je 10 min) ein und goß das Reaktionsgemisch in 300 g Wasser. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden als Pikrinsäure identifiziert, in der Lösung ist außerdem 3,5-Dinitrosalicylsäure enthalten. Die Mohlersche Reaktion der Salicylsäure (rotbraune Färbung) ist auf die Pikrinsäure zurückzuführen, da 3,5-Dinitrosalicylsäure orangerote Färbung gibt. A. Grohmann.

Eine neue Schnellmethode zur Rohfaserbestimmung beschreibt G. Hampel[3] 3 g der zerkleinerten Substanz werden mit 60 ml 7,5%iger Salzsäure, die 50 g Natriumchlorid im Liter enthält, versetzt und 10 min in schwachem Sieden gehalten, wobei das Volumen möglichst konstant gehalten wird. Der ausgewaschene Rückstand wird anschließend mit 2%iger Natronlauge 5 min gekocht. Der ausgewaschene und getrocknete Rückstand stellt die Rohfaser dar.

Es werden die gleichen Werte erhalten, wie mit dem Weender-Verfahren, das erheblich längere Zeit beansprucht. Gegenüber anderen in letzter Zeit beschriebenen Schnellmethoden hat die neue Methode den Vorteil, mit billigeren Chemikalien auszukommen. H. Haas.

Die Bestimmung der Rohfaser nach verschiedenen Methoden wurde von Sam. Nordfeldt, O. Svanberg und O. Claesson[4] vergleichend studiert. Die meisten Analysenverfahren geben gut reproduzierbare, jedoch etwas gegeneinander verschiedene Ergebnisse. Die Verwendung der gleichen Methode und Technik in verschiedenen Ländern wäre zweckmäßig. Die übliche Weender-Methode modifiziert durch Kochen unter Rückfluß, und die von U. H. Puranen und E. S. Tomula[5] vorgeschlagene Modifikation sind als endgültiger Fortschritt in solcher Hinsicht anzusehen. In verschiedenen Futtermitteln ist die Zusammensetzung der Rohfaser unterschiedlich, ebenso in Faeces, im Vergleich zu dem entsprechenden Futter. Dies ist eine Folge der selektiven Verdaubarkeit von Lignin, Cellulose und Pentosanen. In Futtermitteln mit verschiedenem Pentosan-Gehalt nimmt die Lignin-menge mit steigender Pentosanmenge zu. Da Lignin, Cellulose und Pentosane als Hauptbestandteile der Rohfaser auf die Verdaulichkeit einen gewissen Einfluß gesondert ausüben, ist es möglich, die gleichzeitige Abhängigkeit der Verdaulichkeit von den 3 Variabeln zu untersuchen. Es geschieht dies durch Berechnung der sogenannten partiellen Regressionskoeffizienten, die dargelegt wird. Die Verdaulich-

[1] Bull. soc. chim. [3] **3**, 414 (1890). vgl. diese Z. **36**, 202 (1897).
[2] Mitt. Lebensmittelunters. **41**, 165 (1950).
[3] Z. Lebensmittelunters. **91**, 1 (1950).
[4] Acta agricult. Suecana **3**, 135 (1949).
[5] Suomen Kemistilehti **3**, 85 (1930); Z. Unters. Lebensmittel **72**, 111 (1936); vgl. diese Z. **105**, 142 (1936).

keit der Futtermittel wird auf diese Weise mit größerer Genauigkeit erfaßt, als bei Verwendung der direkten Regression für Rohfaser oder Lignin allein. H. Freytag.

Bei der Bestimmung von Chitin und Chitinstickstoff in Krebsabfällen und daraus hergestellten Futtermitteln isolieren M. M. Black und H. M. Schwartz[1] das Chitin in Substanz und bringen es als solches zur Wägung.

2 g Krebsabfälle oder Futtermittel werden in einem Becherglas (250 ml) mit 50 ml n Salzsäure auf dem Wasserbad erhitzt. Man filtriert danach den Inhalt durch einen Glasfiltertiegel G_1 und wäscht mit kochendem Wasser nach, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagiert. Dann wird der Rückstand auf dem Filter mit 100 ml 5%iger Natronlauge in das Becherglas zurückgespült und eine Std auf dem Wasserbad behandelt. Der Rückstand besteht jetzt im wesentlichen aus Chitin neben anorganischen Bestandteilen. Es wird durch einen Gooch-Tiegel über ausgeglühten Asbest filtriert, mit kochendem Wasser und schließlich 2mal mit 15 ml Aceton gewaschen. Der Tiegel wird bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Man verascht im Muffelofen und wägt zurück. Die Gewichtsdifferenz entspricht dem Chitingehalt der Probe. Bei der Bestimmung des Chitinstickstoffs wird der Rückstand von der Alkalibehandlung nach dem Waschen in einen Kjeldahl-Kolben gespült und der Stickstoff in bekannter Weise bestimmt. Die Untersuchungen der Verfasser haben gezeigt, daß eine einzige Alkalibehandlung bei der Genauigkeit von $\pm$ 3% der Methode ausreichend ist. Ebenso kann die Entacetylierung vernachlässigt werden, die bei dieser Methode eintritt. Wo größere Genauigkeit erforderlich ist, kann die offizielle A.O.A.C.-Methode der Rohfaserbestimmung benützt werden. L. Acker.

Vitamine. *Zur Vitaminbestimmung in Lebensmitteln mit chemischen Methoden* unterbreitet P. B. Müller[2] die Vorschläge der Eidgenössischen Lebensmittelbuchkommission im Hinblick auf die zu erwartende Neuauflage des Schweizer Lebensmittelbuches.

Vitamin A: Beim spektrophotometrischen Verfahren wird das Untersuchungsmaterial oder der Trockenrückstand des fettlöslichen Extraktes in Isopropanol oder Feinsprit gelöst und das Vitamin A in einem aliquoten Teil durch die Stärke der Absorption im UV-Licht bei 328 mμ bestimmt.

Zur colorimetrischen Bestimmung wird der Chloroformauszug so weit mit Chloroform verdünnt, daß in 0,1—1 ml der Lösung 15—40 internationale Einheiten enthalten sind. Diese Menge (0,1—1 ml) wird unmittelbar in die Meßküvette im Apparat gegeben, mit Chloroform zu 1 ml ergänzt und mit 4 ml Antimontrichloridreagens (22 g getrocknetes $SbCl_3$ in 100 ml Chloroform, dazu 2 ml Acetylchlorid) versetzt. Wenn nach 5—10 min das Maximum der Farbentwicklung erreicht ist, wird gegen den Leerwert von reinem Reagens gemessen. Die Auswertung erfolgt an Hand einer Eichkurve. Die Genauigkeit wird mit $\pm$ 10% angegeben. Als Standardsubstanz dient Vitamin A-Acetat. Infolge Hemmung der Carr-Price-Reaktion durch Begleitstoffe werden gelegentlich zu niedrige Werte erhalten. Zur Entfernung dieser Begleitstoffe ist Verseifung notwendig. Die Reinigung ist verlustlos, wenn unter Ausschluß von Luft und mit peroxydfreiem Äther gearbeitet wird.

β-Carotin wird in der Petrolätherlösung bei 470 mμ bei 1 cm Schichtdicke im Stufenphotometer ermittelt. Wenn Vitamin A und β-Carotin nebeneinander vorliegen, ist eine chromatographische Trennung nicht zu umgehen. Meist wird dabei eine Verseifung vorauszugehen haben, an die sich dann die Chromatographie der in Petroläther gelösten Carotinoide anschließt. β-Carotin wird durch Petroläther eluiert, während Vitamin A-Alkohol mit Petroläther-Benzol herausgewaschen wird.

[1] Analyst (London) **75**, 185 (1950).

[2] Mitt. Lebensmittelunters. **40**, 358 (1949).

Der Verfasser rechnet bei der Chromatographie mit einem durchschnittlichen Verlust von 8%.

Vitamin D. Bei der spektrophotometrischen Bestimmung wird die Absorption im UV-Licht bei 265 mμ ausgewertet, wobei in der gleichen Weise wie bei Vitamin A verfahren wird.

Bei der colorimetrischen Methode werden 0,1—1 ml des Chloroformauszuges, die 100—1500 i. E. enthalten sollen, unmittelbar im Apparat in eine auf 25—30° vorgewärmte Küvette gegeben, worauf man zu 1 ml ergänzt und 4 ml $SbCl_3$-Reagens (wie oben) von 25° hinzufügt. Die Extinktion wird nach 30 und 60 sec bei 500 mμ gemessen, zwischen der 60. und 75. sec wird die Extinktion bei 610 mμ gegen einen Leerwert von reinem Reagens bestimmt. Die Extinktionszunahme zwischen der 30. und 60. sec ist auf Verunreinigungen zurückzuführen. Man muß daher, um die dem Vitamin D zukommende Extinktion zu ermitteln, diese Extinktionszunahme von dem bei 30 sec gemessenen Wert abziehen. Durch die Messung der Extinktion bei 610 mμ sollen geringe Mengen an Vitamin A, die störend wirken, berücksichtigt werden. Ist E_A die bei 610 mμ ermittelte Extinktion, ΔE_V die zwischen 30 und 60 sec erfolgte Extinktionszunahme und E_D der bei 30 sec gefundene Wert, so beträgt die dem Vitamin D zukommende Extinktion

$$E_D - (\Delta E_V + E_A) = (E_D)_{\text{korr.}}$$

Bei Anwesenheit von Carotinoiden ist jedoch im allgemeinen die chromatographische Trennung mit vorausgehender Verseifung zu empfehlen. Beim Vorliegen von Vitamin A-Ester trennt man besser die Ester vor der Verseifung chromatographisch ab, da Vitamin D neben viel Vitamin A-Alkohol nicht mehr genau bestimmt werden kann. Da bei dieser Trennung jedoch Fette stören, wird vorgeschlagen, die Hauptmenge der Fette durch Ausfrieren aus Feinsprit zu entfernen.

Vitamin B_1. 100 g des Untersuchungsmaterials werden unter Zusatz von 300 ml 0,2 n Salzsäure zerkleinert und mit der gleichen Säure zu 500 ml aufgefüllt. 125 ml dieser Lösung werden 15 min im siedenden Wasserbad erhitzt, abgekühlt, mit 20 ml 2,5 n Natriumacetatlösung versetzt und nach Zugabe von 5 ml einer 10%igen Clarase(Diastase)lösung 15 min bei 45° stehengelassen. Nach dem Zufügen von nochmals 20 ml Natriumacetatlösung wird auf 250 ml aufgefüllt. Die klare Lösung wird nun mit Isobutanol behandelt, wobei je 15 ml (entsprechend 1,5 g Substanz) im Zentrifugenglas mit 10 ml Isobutanol geschüttelt und zentrifugiert werden. 5 ml der wäßrigen Phase werden mit 5 ml einer frisch bereiteten Oxydationslösung versetzt, die aus 50 ml 30%iger Kalilauge und 3 ml 10%iger Kaliumferricyanidlösung hergestellt ist. Nach 1½ min wird mit 10 ml Isobutanol 5 sec ausgeschüttelt und 1 min zentrifugiert. Aus der Isobutanolphase pipettiert man 5 ml in einen Meßkolben und füllt zu 25 ml mit absolutem Äthanol auf. Die Fluorescenz dieser Lösung wird im photoelektrischen Fluorometer ermittelt. Um den Leerwert des Untersuchungsmaterials zu erfassen, werden 5 ml der nach Ausschütteln mit Isobutanol verbleibenden wäßrigen Phase mit 0,5ml 1%iger Natriumbisulfitlösung 15 min im siedenden Wasserbad erhitzt und nach dem Abkühlen wie oben mit Kalilauge und der Oxydationslösung behandelt. Parallel läuft eine Bestimmung, bei der eine bekannte Menge Aneurinchlorhydrat vor der Zugabe der Diastase zugesetzt worden ist und mit der in gleicher Weise verfahren wird.

Im Fluorometer wird die Apparateempfindlichkeit so eingestellt, daß die Leerwertlösung keinen Ausschlag liefert. Der Aneuringehalt errechnet sich dann zu

$$\frac{4 \cdot X \cdot D}{D' - D} \ \mu g\ \%$$

wo X = Zusatz an Aneurin-HCl in μg, D = Ausschlag der Lösung (entsprechend 25g Material) ohne Zusatz, D' = Ausschlag der Lösung mit Zusatz.

Das Thiochromverfahren weist eine starke Abhängigkeit auf von der Reinheit der Reagenzien, von der Natur und Konzentration der Lauge, von der Konzentration der Kaliumferricyanidlösung, von der Oxydationsdauer, von dem Extraktionsverfahren des Thiochroms, von dem Gehalt an reduzierenden Beimengungen. Die Genauigkeit wird mit $\pm$ 10—15% angegeben. Die untere Erfassungsgrenze liegt bei 25 μg%. Für Lebensmittel mit niedrigem B_1-Gehalt wird eine Anreicherung mit gärender Bäckerhefe empfohlen. Dabei findet gleichzeitig eine Reinigung statt, da störende Beimengungen von der Hefe nicht aufgenommen werden. So lassen sich noch 1—2 mg Aneurin in einem oder mehreren Litern Flüssigkeit von 2 g Hefe anreichern. Die Hefe wird dann abgeschieden, ausgewaschen und durch Aufkochen zerstört. Das etwa gebildete Aneurindisulfid wird durch Reduktion mit Cystein-HCl in Aneurin zurückverwandelt. Die Bestimmung von B_1 erfolgt dann in der Lösung in der beschriebenen Weise.

Zur *Lactoflavin*bestimmung wird das Material in neutraler oder schwach saurer Lösung zerkleinert. Stärke, Schleimstoffe und etwaige Phosphorsäureverbindungen des Lactoflavins werden nach kurzem Erhitzen mit Diastase behandelt. Dann wird Lactoflavin in bekannter Weise in alkalischer Lösung durch Belichtung in Lumiflavin übergeführt, dessen Fluorescenz nach Extraktion mit Chloroform im Fluorometer gemessen wird. Durch Vorextraktion mit Chloroform werden störende fluorescierende Stoffe entfernt. Die Verluste bei der Belichtung werden nicht durch Anwendung eines empirisch ermittelten Faktors aufgerechnet, sondern erfahren zusammen mit anderen störenden Einflüssen Berücksichtigung durch gleiche, parallel laufende Behandlung einer Lactoflavin-Standardlösung. Als Lichtquelle wird eine Quecksilberdampflampe benutzt, der durch Vorschalten eines Wasserfilters die restliche Wärmestrahlung entzogen wird. Die Auswertung erfolgt im Fluorometer wie bei B_1.

Nicotinsäure und Nicotinsäureamid. 10 g des getrockneten und entfetteten Materials werden in ein 100ml-Meßkölbchen gegeben. Ein parallel zu führender Ansatz erhält eine solche Menge an Nicotinsäure in Form einer Standardlösung (100 μg/ml), wie sie einer Einwaage von 10 g etwa entspricht. Beide Proben werden mit 50 ml methanolischer Kalilauge versetzt, im Wasserbad von 75° 15 min im leichten Sieden gehalten, abgekühlt, mit Methanol zu 100 ml aufgefüllt, gemischt und filtriert. Je 20 ml Filtrat werden auf dem Wasserbad zur Sirupkonsistenz oder zur Trockne eingedampft. Die Eindampfrückstände werden mit je 10 ml 3 n Salzsäure durch leichtes Erwärmen gelöst und in ein mit 1 g Fullererde beschicktes Zentrifugenglas gegeben. Man spült mit 10 ml Salzsäure nach und schüttelt 1 min mit der Fullererde. Die Fullererde wird durch Zentrifugieren abgetrennt, die überstehende Lösung verworfen. Die Reinigung der Fullererde erfolgt mit 20 ml 0,2 n Schwefelsäure. Nach erneutem Zentrifugieren wird die an der Fullererde adsorbierte Nicotinsäure mit 20 ml 0,76%iger Natronlauge eluiert, wobei 1 min kräftig geschüttelt wird. Nach Zentrifugieren wird die überstehende nicotinsäurehaltige Lösung in ein weiteres, vorher mit 0,65 g $Pb(NO_3)_2$ beschicktes Zentrifugenglas abdekantiert und zur Befreiung von störenden Farbstoffen mit dem gebildeten Bleihydroxyd kurz geschüttelt. Man zentrifugiert, gießt die klare Lösung in ein drittes Zentrifugenglas, versetzt mit 1 Tropfen Phenolphthalein und macht mit K_3PO_4-Lösung tropfenweise bis zur leichten Rosafärbung alkalisch. Danach wird abzentrifugiert, die überstehende Lösung in ein Becherglas abdekantiert und tropfenweise mit 5%iger Phosphorsäure auf p_H 4,5 eingestellt. Je 10 ml der Lösungen mit und ohne Zusatz von Nicotinsäure werden in einem 25 ml-Kölbchen mit 1 ml 10%iger KH_2PO_4-Lösung und 2 ml Bromcyanlösung (hergestellt aus einer bei 0° gesättigten wäßrigen Bromlösung durch Zusatz einer 10%igen Natriumcyanidlösung bis zur Aufhellung) versetzt und mit Wasser aufgefüllt. Beide Proben

werden nun 10 min im Wasserbad auf 75—80° erwärmt. Nach Abkühlen gibt man von beiden Lösungen eine gleich große Menge in je eine 5 ml-Meßküvette und setzt pro 25 ml Lösung 1 ml n Salzsäure zu. Nach 1 minutigem Stehen wird der Blindwert der beiden Lösungen (C_o bzw. C'_o) bei 470 mμ bestimmt und nach Zugabe von (ebenfalls pro 25 ml Reaktionslösung) 1 ml Procain-HCl (10 g p-Aminobenzoyldiäthylaminoäthanol-HCl mit n Salzsäure auf 100 ml) wird nach weiteren 15 sec Stehen die Gesamtextinktion $C_g - C'_g$ der beiden Lösungen bei 470 mμ gemessen.

$$\text{Gehalt an } \mu\text{g\% Nicotinsäure} = \frac{100 \cdot X \cdot \Delta C,}{Y \cdot (\Delta C' - \Delta C)}$$

wo X = Nicotinsäurezusatz in μg, Y = Einwaage in g,

$$\Delta C = C_g - C_o,\ \Delta C' = C'_g - C'_o.$$

Die Genauigkeit wird mit $\pm$ 10—15% angegeben. Die untere Erfaßbarkeitsgrenze liegt bei 50—100 μg%.

Vitamin C. Von dem sauren Extrakt des Untersuchungsmaterials wird ein aliquoter Teil zur Bestimmung der vorgebildeten Ascorbinsäure A und der unspezifisch reduzierenden Stoffe RS benutzt. In einem andern aliquoten Teil wird die Reduktionswirkung der Ascorbinsäure durch Formaldehydbehandlung ausgeschaltet, so daß die reduzierenden Stoffe *RS* gesondert bestimmt werden können. Nach Reduktion der Dehydroascorbinsäure (*D*) mit H_2S wird in einem andern Teil die Summe $A + D + RS'$ erfaßt. Schließlich werden in einem vierten Teil die reduzierenden Stoffe *RS'* gesondert ermittelt.

Zur Extraktion werden 100 g des Untersuchungsmaterials in Gegenwart von 300 ml n Salzsäure unter CO_2-Spülung zerkleinert und zu 500 ml mit Wasser aufgefüllt. 250 ml dieser Lösung werden im 500ml-Meßkolben mit 10 ml Eisessig und darauf mit etwa 60 ml 20%iger Natriumacetatlösung bis zur leicht kongosauren Reaktion abgestumpft und zu 500 ml mit Wasser aufgefüllt. 150 ml dieses Gemisches werden mit festem $CaCO_3$ auf p_H 5,2—5,5 abgestumpft und filtriert. Zur Bestimmung von $A + RS$ werden 2×25 ml des Filtrats verwendet. Die eine Lösung wird vorsichtig titriert, bis bei Zugabe von 0,1 ml Dichlorphenol-indophenol-Lösung (0,2 g auf 1000 ml) gegenüber der andern Lösung eine deutliche Farbvertiefung nach Rot eben 10 sec bestehenbleibt. Dann läßt man zur zweiten Lösung die gleiche Menge, vermindert um 0,5 ml, sofort zufließen und titriert nun bis zur gleichen Farbtiefe mit je 0,1 ml nach. Zur Bestimmung von *RS* werden 25 ml des Filtrats mit 25 ml Formaldehydlösung (35—40%) 15 min bei Zimmertemperatur stehengelassen, dann mit 2 ml Eisessig angesäuert und wie vorher titriert. Zur Miterfassung der Dehydroascorbinsäure werden 100 ml Filtrat mit H_2S gesättigt, 2 Std bei Zimmertemperatur stehengelassen, im Vakuum unter CO_2-Spülung wieder entgast und mit Wasser wieder auf 100 ml ergänzt. 2×25 ml dieser Lösung werden mit je 2 ml Eisessig angesäuert und wie oben beschrieben titriert.

Durch Multiplikation der verbrauchten ml Farblösung mit 4 erhält man den Gehalt an Ascorbinsäure in mg%. An Stelle von Formaldehyd zur Ausschaltung der Ascorbinsäure wird auch Ascorbinsäureoxydase in Form des Preßsaftes von frischen Gurken- oder Kürbisschalen empfohlen, wobei 1—2 ml Preßsaft pro 25 mg Ascorbinsäure genügen sollen.

Die Mikrobestimmung von Vitamin A in Milch mit aktiviertem 1,3-Dichlor-2-propanol (Glycerindichlorhydrin) nach A. E. Sobel und A. A. Rosenberg[1] hat mehrere Vorzüge vor den bisher bekannten Methoden: Kleine Probemenge, geringer Zeitbedarf, geringe Empfindlichkeit der Reagenzien gegenüber Luftfeuchtigkeit.

Zu 1 ml Milch gibt man in einem Reagensglas (0,375 × 4 Zoll) 1 ml n KOH-Lösung in 90%igem Alkohol. Man läßt die Mischung im Wasserbad bei 60° C

[1] Analytic. Chemistry **21**, 1540 (1949).

35 min stehen, schüttelt mit 2 ml Petroläther 10 min auf der Maschine, trennt die Phasen durch Zentrifugieren und überführt die Petrolätherschicht in ein anderes Reagensglas (0,5 × 4 Zoll). Das Ausschütteln wird noch 2mal mit je 1 ml Petroläther wiederholt. Man dampft die gesammelten Extrakte in dem Reagensglas durch Einleiten von Stickstoff bei 40—50° zur Trockne, bringt den Rückstand mit 1 ml Chloroform wieder in Lösung, fügt nach Erwärmen auf 25° 4 ml aktiviertes Glycerindichlorhydrin zu, mischt gut durch und füllt nach 2 min in eine 5 cm-Küvette um. Es wird die Absorption bei 550 mμ bestimmt, die anschließend gemessene Absorption bei 800 mμ liefert an Hand einer Eichkurve den Carotingehalt, der dann die Störung durch Carotin bei 550 mμ zu berechnen gestattet, wodurch die auf Vitamin A allein zurückgehende Absorption und damit dessen Menge bestimmt werden kann.

Die nach diesem Verfahren erhaltenen Werte stimmen mit den nach der Antimontrichloridmethode gefundenen gut überein. Zugefügtes Vitamin A wurde quantitativ wiedergefunden.

Die *Bestimmung von Vitamin A in Walfischleberölen* nimmt O. R. Braekkan[1] mit aktiviertem Glycerindichlorhydrin nach der Methode von A. E. Sobel und H. Werbin[2] vor. Während die Bestimmung von Vitamin A durch Auswertung der UV-Absorption bei 325 mμ falsche Werte liefert, da Kitol ein Absorptionsmaximum in der Nähe bei 285 mμ besitzt, stört Kitol bei der Methode nach Sobel und Werbin nicht, ebensowenig Cholesterin. In Mischungen aus bekannten Mengen Vitamin A und Kitol wurden die eingesetzten Mengen Vitamin A wiedergefunden.

L. Acker.

Zur Bestimmung des Vitamins A in der nichtverseifbaren Fraktion von Fischleberölen beschreiben D. Verhagen und R. W. Parent[3] folgendes Verfahren: Man versetzt 0,1—0,25 g Öl, je nach Gehalt, in einem Probeglas mit 0,6 ml 50%iger Kaliumhydroxydlösung und 6 ml Alkohol, stellt auf ein Dampfbad und erhitzt mit luftgekühltem Rückflußkühler 15 min lang oder solange, bis das Öl völlig aufgelöst ist. Dann entfernt man den Alkohol im Vakuum mit Stickstoff. Zum Rückstand fügt man ungefähr 20 ml einer 1,5%igen mit Chloroform gesättigten Bariumchloridlösung, läßt abkühlen, pipettiert genau 20 ml wassergewaschenes Chloroform hinein, schüttelt gut durch und zentrifugiert, bis die Chloroformschicht klar oder fast klar ist. Die Bariumseife wird eine Schicht auf der Trennungsfläche bilden. Nun pipettiert man 10 ml der Chloroformlösung in einen bernsteinfarbenen oder roten Meßkolben. Wenn das Vitamin A durch Ultraviolett-Absorption bestimmt werden soll, fügt man 0,3 ml Isopropylalkohol zu und verdampft die Mischung im Meßkolben bei etwa 60—65° C unter Durchleiten von Stickstoff zur Trockne. Der Rückstand darf nicht überhitzt werden. Sobald die letzten Anteile des Lösungsmittels entfernt sind, wird die Flasche fast bis zur Marke mit Isopropylalkohol gefüllt, die Lösung gut durchgemischt und nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur bis zur Marke mit Isopropylalkohol ergänzt. Wenn nach dem Stehen während eines weiteren Zeitraums von 1—2 min die Lösung trüb ist, zentrifugiert oder filtriert man durch eine Glasfritte unter gelindem Stickstoffdruck. Die Lösung kann dann für weitere Verdünnungen verwendet werden, wenn solche erforderlich werden. — Wenn das Carr-Price-Reagens angewandt wird, kann die restliche Chloroformlösung durch Zusatz einiger Gramme Natriumsulfat aufgesaugt und dann unmittelbar verwendet werden.

[1] Analytic. Chemistry **21**, 1530 (1949).
[2] Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **18**, 570 (1946).
[3] Analytic. Chemistry **21**, 1584 (1949).

Kaliseifen haben gegenüber Bariumseifen den Nachteil, daß sich bei Extraktion des Vitamins mit Äthyläther Gemische bilden, aus welchen das Vitamin schwer wiederzugewinnen ist. Fällt man dagegen die Seifen als Bariumsalze, dann lösen sich die absorbierenden Gemische auf und setzen das Vitamin A frei, wodurch die Notwendigkeit einer mehrfachen Extraktion vermieden wird. — Die gebildeten Bariumsalze lösen sich nur unbedeutend in Chloroform, sind nahezu unlöslich in Isopropylalkohol, sie fallen also aus, wenn das Chloroform verdampft ist, und lösen sich zum größten Teil in Isopropylalkohol nicht wieder auf. Gegenüber den allgemein gebräuchlichen umständlicheren Methoden zeichnet sich diese Methode durch größere Genauigkeit aus. A. Grohmann.

Bei der Bestimmung von Vitamin A durch Absorptionsmessung bei 325 mμ entsteht immer ein Fehler durch unspezifische Absorption störender Stoffe. Diesen Fehler suchten R. A. Morton und A. L. Stubbs[1] auszuschalten, indem sie nur $^6/_7$ der minimalen Absorption bei 325 mμ für Vitamin A einsetzten. W. A. McGillivray[2] versucht diese Korrektur zu verbessern, indem er 3 Messungen bei 310, 325 und 340 mμ durchführt, die er mit B, A und C bezeichnet. Ist $x + y$ der Anteil an der Absorption, der den anderen Stoffen zukommt, so ergibt sich die Absorption für Vitamin A bei 325 mμ $= A - (x + y)$, bei 310 mμ $= B - (x + 2y)$, bei 340 mμ $= C - x$.

Andererseits wurde für reines Vitamin A das Verhältnis $\frac{E\ 310}{E\ 325}$ zu 0,846 und $\frac{E\ 325}{E\ 340}$ zu 0,771 bestimmt. Hieraus folgt $B - (x + 2y) = 0{,}846\ [A - (x + y)]$ und $C - x = 0{,}771\ [A - (x + y)]$. Durch Umformung entsteht hieraus $x + y = 2{,}60\ (B + C - 1{,}617\ A)$. Da die spezifische Absorption für Vitamin A in Äthylalkohol bei 325 mμ mit E 1%/1 cm = 1780 gemessen wurde, kann die Konzentration an Vitamin A nach der Gleichung: Vitamin A $= 14{,}6\ [2\ A - (B + C)]$ μg/ml berechnet werden. Für Ester oder andere Lösungsmittel ist die Gleichung neu zu bestimmen.

Die verschiedenen Methoden zur Vitamin A- und Carotinbestimmung werden von G. Herrnring und U. Wilbrand[3] einem Vergleich unterzogen. Das Vitamin A läßt sich auf biologischem, physikalischem und chemischem Weg bestimmen. Bei Benutzung eines einheitlichen Umrechnungsfaktors des VSP-Revision Comittee von 1894 ergaben sich erstaunliche Übereinstimmungen der verschiedenen Methoden, auch bei Untersuchung alter Präparate. Die Ergebnisse werden auf kryst. Vitamin A-Acetat bezogen. Für Carotin ergibt E 1%/1 cm = 2200 bei Verwendung von Filter S 47. Bei der Carr-Price-Reaktion für Vitamin A muß ein Korrekturfaktor für das Carotin eingeführt werden. Bei Stuhluntersuchungen empfiehlt es sich, die ganze Stuhlmenge im Luftstrom zu trocknen und das Carotin nach Extraktion chromatographisch durch Al_2O_3 nach Brockmann abzutrennen. Allerdings gelingt dies nicht immer vollkommen. Genaue Angaben über die Untersuchungsfaktoren siehe im Original. K. Hinsberg.

Bei der *chromatographischen Bestimmung von Carotin in Futtermitteln* verwenden M. L. Cooley und R. C. Koehn[4] zur Extraktion der zu untersuchenden Materialien ein Gemisch aus gleichen Teilen Toluol, Äthylalkohol und Essigester. Die damit erzielten Ausbeuten sollen höher liegen, als bei Verwendung der bisher benutzten Gemische. Die Auszüge werden eingedampft und der Rückstand in Petroläther

[1] Biochemic. J. **42**, 195 (1948).
[2] Analytic. Chemistry **22**, 494 (1950).
[3] Klin. Wschr. **1950**, 457.
[4] Analytic. Chemistry **22**, 322 (1950).

aufgenommen, der 10% Aceton enthält. Diese Lösung läßt man durch eine Säule laufen, die zu gleichen Teilen aus aktiviertem MgO und Diatomeenerde (Hyflo-Super-Cel) besteht. Zur Elution benützt man das gleiche Petroläther-Aceton-gemisch. Bei längerem Eluieren geht auch Xanthophyll in Lösung. Zur Bestimmung wird die Extinktion bei 440 mμ ausgewertet.

Bei der *Bestimmung von Carotin in getrockneten Erbsen* extrahieren D. Franklin, F. B. Lyons und T. S. Wheeler[1] das auf 14% Feuchtigkeit getrocknete und gemahlene Material mit einer Mischung von Petroläther (40—60°) und Aceton im Verhältnis 2:1 durch 16stündiges Stehenlassen im Dunkeln bei Raumtemperatur. Aus dem Extrakt wird das Aceton durch Zugabe von Petroläther und Abdampfen entfernt. Die resultierende petrolätherische Lösung wird erst in einer Säule aus Dicalciumphosphat von störenden Pigmenten befreit, anschließend wird das Carotin an einer Säule aus Natriumsulfat und Aluminiumoxyd adsorbiert. Zur Elution wird Petroläther verwendet, der 1,2—2 Vol.% an Aceton enthält. Die Bestimmung erfolgt photometrisch unter Auswertung der Absorption bei 450 mμ. — Wie Versuche mit zugesetztem reinem Carotin zeigen, gehen auf den einzelnen Stufen nennenswerte Beträge an Carotin verloren, teils durch unvollständige Extraktion, teils durch unzureichende Elution. Der größte Verlust tritt beim Abdampfen von Aceton auf. Durch Zugabe eines Antioxydans (Hydrochinon) kann er auf die Hälfte herabgedrückt werden. L. Acker.

Zur *colorimetrischen Bestimmung von Aneurin* (Vitamin B_1) modifizierten C. W. Ballard und E. J. Ballard[2] die Methode von M. E. Auerbach[3]. Damit erzielten sie genügende Reproduzierbarkeit, so daß eine Eichkurve benutzt werden kann. Mit dem Internationalen Vitamin B_1-Standardpräparat und Aneurinhydrochlorid der Britischen Pharmakopöe erhaltene Eichkurven weichen geringfügig voneinander ab; es besteht direkte Proportionalität zwischen Substanzmenge und gemessener Extinktion.

Reagenzien: I. 0,06%ige Aminoacetophenonlösung in 0,2 n Salzsäure. — II. Frisch bereitete 0,2%ige $NaNO_2$-Lösung. — III. Diazotierlösung: 10 ml I, auf 5° C abgekühlt, werden mit 3 ml II vermischt. Nach 3 min setzt man 3,0 ml 2 n NaOH-Lösung zu und schüttelt um. Die Lösung muß binnen 2—5 min benutzt werden.

Arbeitsweise: 5,0 ml der Aneurinlösung, die 0,1 mg/ml enthält und 0,01 n an Säure ist, bringt man in einen 50 ml-Meßkolben, versetzt mit 10 ml 50 Vol.%igem Äthanol, fügt 5,0 ml Diazotierlösung zu und vermischt. Man setzt auf ein Wasserbad von 20° C für 12 min und verdünnt mit Isopropanol auf 50 ml. Hierauf ermittelt man die Extinktion von 1 ml dieser Lösung und der entsprechenden Blindprobe und liest die Aneurinmenge aus der Eichkurve ab. Liegen Tabletten vor, so werden 20 Stück fein zerkleinert und soviel in einen 100 ml-Kolben eingewogen, als 10 mg Vitamin B_1 entspricht. Man fügt genau 5 ml verdünnter Salzsäure und 10 ml Wasser zu, erhitzt zum Sieden und kocht sorgsam 4 min. Nach dem Auskühlen versetzt man mit n NaOH-Lösung, deren Menge 1 ml geringer sein muß, als zum Neutralisieren erforderlich ist. 5 ml dieser Lösung verwendet man zur Bestimmung selbst.

H. Freytag.

Die *Weiterentwicklung der Lumiflavinmethode zur fluorometrischen Bestimmung des Vitamins B_2 in Pflanzen* nach H. Roth[4] geht von der Tatsache aus, daß das Bestrahlungsprodukt des Lactoflavins, das Lumiflavin, im UV-Licht gelb fluoresciert.

[1] Analyst (Lond.) **75**, 49 (1950).
[2] J. of Pharmacy **1**, 330 (1949).
[3] J. Amer. pharm. Ass., Sci. Ed. **29**, 313 (1940).
[4] Biochem. Z. **320**, 355 (1950).

Dieses fluorometrische Verfahren hat gegenüber dem vom Verfasser früher angegebenen[1] mehrere Vorteile: Einmal ist die Methode 20mal empfindlicher und zum andern stören geringe Mengen an gelb gefärbten Substanzen nicht, während bei der colorimetrischen Methode durch sie zu hohe Werte erhalten werden. Der bei der Bestrahlung entstehende Verlust wird bei Verwendung des Filters SV 45 mit 30% in Rechnung gestellt.

1—2 g Trockenmasse oder 10—20 g Frischprobe werden in einem Erlenmeyer-Kolben mit 150 ml 70%igem Methanol bei 80° 45 min lang ausgezogen. Nach Abkühlen wird zentrifugiert und der Rückstand mit 10—20 ml Methanol nachgewaschen. Der Extrakt wird auf etwa 25 ml im Vakuum eingeengt und in einem Scheidetrichter 4mal mit 50 ml Normalbenzin ausgeschüttelt. Durch Ausschütteln mit je 50 ml Chloroform werden die chloroformlöslichen Farbstoffe entfernt. Die Bestrahlung des Lactoflavins und die Reinigung des Lumiflavins erfolgt in der vom Verfasser früher[1] beschriebenen Weise. Das in Chloroform gelöste Lumiflavin wird bei der fluorometrischen Bestimmung in ein Meßkölbchen von 10 ml Inhalt gebracht. Falls diese Lösung dem Augenschein nach noch andere Farbstoffe enthalten sollte, ist eine Reinigung wie beim colorimetrischen Verfahren hier anzuschließen. Die Fluorescenz der so gereinigten Lösung wird nun unter der Analysenquarzlampe gegen eine Standardlösung, die in 1 ml Chloroform 1 μg Lumiflavin enthält, in der für die Vitamin B_1-Bestimmung ausführlich beschriebenen Anordnung gemessen[2]. Um ganz sicher zu gehen, nimmt man das Lumiflavin noch einmal in Lauge auf, führt es nach dem Ansäuern mit Essigsäure wieder in Chloroform über und mißt, nachdem man die Lösung auf 10 ml eingeengt hat, die Fluorescenz ein zweites Mal.

Die Standardlösung stellt man sich am besten durch Bestrahlung von krystallisiertem Lactoflavin (Elberfeld) her. Die genaue Einstellung nimmt man colorimetrisch im Stufenphotometer durch entsprechendes Verdünnen stärkerer Lösungen unter Kontrolle des Extinktionswertes gegen reines Chloroform vor. Bei Verwendung von Filter SV 45 und der 3 cm- bzw. der 5 cm-Küvette muß eine Extinktion von 0,17 bzw. 0,28 abgelesen werden.

Bei Verwendung des 10 ml-Meßkölbchens errechnet sich der Vitamin B_2-Gehalt in μg%, wenn die Lumiflavinmenge gegen die Standardlösung in D% abgelesen wurde, zu

$$\frac{\text{abgelesene } D\% \times 10 \times 2{,}1}{\text{Einwaage in g}}$$

Der Faktor 2,1 ergibt sich aus der Umrechnung von Lumiflavin auf Lactoflavin unter Berücksichtigung des konstanten Strahlungsverlustes von 30%. L. Acker.

Die colorimetrische Bestimmung der Ascorbinsäure führte Giovanni Mannelli[3] mittels der von ihm verbesserten Phosphormolybdänsäure-Methode aus. Danach ist es möglich, mit einem einfachen Colorimeter zu arbeiten, wenn ein bestimmter p_H-Wert der Lösung eingehalten wird. Das Maximum der Farbintensität im alkalischen Gebiet wird bei p_H 8,0 erreicht, die Färbung nimmt aber mit der Zeit stark ab. Im stark sauren Medium (1—2 ml 10 n Salzsäure auf 8 ml Lösung) ist die Färbung dagegen mehrere Tage beständig.

0,6 ml einer Ascorbinsäurelösung (0,1 mg/ml) werden mit 1,0 ml 5%iger Phosphormolybdänsäurelösung versetzt und durch Zusatz wechselnder Mengen von Na_2CO_3 und Salzsäure mit destilliertem Wasser auf 8,0 ml gebracht. Die verschiedenen Ascorbinsäurekonzentrationen entsprechenden Absorptionskurven sind jenen von

[1] Vorratspflege und Lebensmittelforschung **4**, 34 (1941).
[2] Z. f. Vitaminforschung **19**, 309 (1948); diese Z. **130**, 94 (1949).
[3] Mikrochemie (Wien) **35**, 29 (1950).

J. T. Woods und M. G. Mellon[1] gleich. Zur Messung wird $\lambda = 700$ mμ wegen der stärkeren Absorption entgegen der Empfehlung von E. Vonesch und Remezzano[2] vorgezogen. Die Messungen lassen sich mit einem photoelektrischen und einem gewöhnlichen Colorimeter ausführen. Im Bereich von 0,01—0,03 mg ist das Beer-Lambertsche Gesetz gültig. In gewöhnlichen Colorimetern sind Mengen bis zu 10 μg bestimmbar. H. Freytag.

Zu der Anwendung von Oxalsäure bei der Bestimmung der Ascorbinsäure bemerkt F. E. Huelin[3], daß der Haltbarkeit der Oxalsäure bis jetzt zu wenig Aufmerksamkeit geschenkt wurde. Verfasser konnte in Übereinstimmung mit anderen Autoren zeigen, daß die Oxydation der Oxalsäure unter dem Einfluß des Lichts verhältnismäßig gering ist, daß aber Störungen wegen der im photochemischen Oxydationsprozeß entstehenden Peroxyde auftreten. Auf die Zerstörung der Ascorbinsäure scheinen sie zwar keinen nennenswerten Einfluß zu haben. Aber bei der Gehaltsbestimmung der Dichlorphenolindophenol-Lösung mit Ferrosalzlösung treten bei Verwendung solcher in Oxydation begriffener Oxalsäure erhebliche Fehler auf. Bei Aufbewahrung der Oxalsäure in dunklen Flaschen mit schwarzer Papierumhüllung zeigten sich nach 6 Monaten noch keine Veränderungen. L. Acker.

Mit dem Ascorbinsäureschwund bei der Zubereitung der Auszüge zur Bestimmung von Vitamin C beschäftigen sich Th. Sabalitschka und I. Marggraf[4]. Die Verluste an Ascorbinsäure durch Oxydation, die bei der Zerkleinerung des Pflanzenmaterials auftreten, lassen sich weitgehend vermeiden, wenn man nach einer groben Zerkleinerung mit 2%iger Metaphosphorsäurelösung übergießt und dann erst die Zerkleinerung fortsetzt. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, das Pflanzenmaterial vor der Zerkleinerung in Metaphosphorsäure zu legen und zu evakuieren, worauf nach Aufheben des Vakuums die Säure in das Material gedrückt wird. In allen Fällen, bei denen bei gleichem Pflanzenmaterial sich die Ascorbinsäurewerte infolge der verschiedenen Art der Zerkleinerung unterschieden, wurde aber die gleiche Menge an Gesamt-Vitamin C (nach Reduktion mit H_2S) erhalten. Die Verfasser betrachten deshalb den Gesamt-Vitamin C-Gehalt als allein maßgend für den Vitamin C-Gehalt von Pflanzen. — Die Verfasser bestätigen die von W. K. Schwarze und E. Günther[5] gemachte Beobachtung, daß bei einer Vorextraktion mit 1%iger Salzsäure (der 2 Extraktionen mit Metaphosphorsäure folgen) wesentlich mehr direkt reduzierendes Vitamin C erhalten wird, als wenn man nur mit Metaphosphorsäure allein extrahiert. Nach Sabalitschka und Marggraf beruht die Wirkung der Salzsäure auf einer Unterdrückung der Oxydation des Vitamins C und nicht, wie Schwarze und Günther annahmen, auf dem Vorhandensein einer Ascorbinsäure-Eiweißverbindung. Die Vorbehandlung mit Salzsäure ist jedoch nicht bei allen Pflanzen notwendig. Daß aber auch bei Extraktion mit Salzsäure teilweise schon Oxydation stattfindet, zeigten Versuche mit verschiedenen Zusätzen an reinem Vitamin C, bei denen die zugesetzte Menge an Ascorbinsäure nicht vollständig wiedergefunden wurde. Die Bestimmung des Gesamt-Vitamin C gab dagegen die Zusätze richtig wieder.

Zur *Polarographie von Glutathion und Glutathion-Ascorbinsäuremischungen* haben D. M. Coulson, W. R. Crowell u. S. L. Friess[6] eingehende Untersuchungen angestellt, da der Einfluß von Glutathion auf die polarographische Bestimmung von

[1] Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **13**, 760 (1941).
[2] Anales farm. bioquim. **11**, 70 (1940).
[3] Analyst (Lond.) **75**, 391 (1950).
[4] Apotheker-Z. **62**, 11 (1949).
[5] Pharmazie **1**, 153 (1946).
[6] Analytic. Chemistry **22**, 525 (1950).

Ascorbinsäure noch nicht bekannt war. Glutathion kommt in geringer Menge in Citrusfrüchten und vor allem in Kartoffeln vor, so daß das Verfahren bei der Polarographie der Ascorbinsäure in diesem Material von Bedeutung ist. In den Mischungen von Glutathion mit Ascorbinsäure beeinflußt ersteres die Ascorbinsäurestufe erheblich. In den untersuchten Mischungen, die 20—40 μg Glutathion und 9—80 μg Vitamin C pro ml enthielten, war die Ascorbinsäurestufe deutlich ausgeprägt, so daß die eingesetzte Ascorbinsäure mit einem Fehler von 0—2% wiedergefunden wurde.

Die mit der polarographischen Methode erhaltenen Ergebnisse waren in guter Übereinstimmung mit den nach der potentiometrischen gefundenen. Auch eine vom Verfasser näher beschriebene amperometrische Methode lieferte brauchbare Werte.

Amperometrische Methode: Die Lösung 1 besteht aus 75 ml 0,3 n Salzsäure, 10 ml 0,1 n KJ-Lösung und 10 ml Ascorbinsäurelösung (glutathionhaltig) oder Extrakt. Lösung 2 enthält das gleiche und dazu noch einen Überschuß an Dichlorphenolindophenollösung, die 0,5—1 mg dieses Farbstoffs im ml aufweist. Die Lösungen werden in getrennte Titrationsbecher gegeben. Die rotierende Platindrahtkathode wird eingesetzt, die Verbindung mit der als Anode dienenden gesättigten Kalomelelektrode wird mittels KCl-Agarheber hergestellt und das Ganze mit einem Galvanometer kurz geschlossen. Bei gleichbleibender Rührgeschwindigkeit läßt man 0,01 n KJO_3-Lösung zutropfen (etwa 1 Tropfen in 5 sec). Nach jedem ml Zulauf wird abgelesen, bis die Stromstärke plötzlich ansteigt. Solange die Oxydations-Reduktionsreaktion andauert, bleibt der Strom konstant. Der Endpunkt der Titration läßt sich graphisch leicht bestimmen[1]. Der Betrag an Ascorbinsäure errechnet sich aus der Differenz der für die Lösungen 1 und 2 verbrauchten ml 0,01 n KJO_3-Lösung. Die amperometrische Methode hat den Vorteil, daß ein scharfer Endpunkt erreicht wird und daß während der Titration die Luft nicht ausgeschlossen zu werden braucht.

Untersuchungen über die Stabilität und die Bestimmung von Dehydroascorbinsäure hat F. E. Huelin[2] vorgenommen. Die Stabilität der Dehydroascorbinsäure variiert sehr sowohl mit der Temperatur als auch mit dem p_H-Wert. Ein Maximum an Stabilität wird bei p_H 2 erreicht. Die Zerstörung der Dehydroascorbinsäure wird durch Lufteinleiten nicht nennenswert beschleunigt, ebenso hat Kupfersulfat in Mengen, die die Oxydation der Ascorbinsäure katalysieren, keinen Einfluß. Dagegen wird durch Borat in einer Konzentration von 0,1 m die Geschwindigkeit der Zerstörung von Dehydroascorbinsäure wesentlich gesteigert, wobei die beschleunigende Wirkung von p_H 2 an mit steigendem p_H zunimmt.

Bestimmung der Dehydroascorbinsäure: Man extrahiert 20 g des zu untersuchenden Materials mit einer Lösung von 10 g Oxalsäure und 7,5 g Natriumacetat im Liter und füllt mit der gleichen Lösung auf 200 ml auf. Zu 10 ml gibt man in einem 50 ml-Erlenmeyer-Kolben 2 ml einer Lösung von 100 g Natriumacetat in 200 ml Wasser und leitet sofort 15 min lang H_2S ein. Nach Verschließen läßt man 30 min stehen. Dann gibt man 2 ml 5 n Schwefelsäure zu, worauf der p_H-Wert auf 1,3 sinkt, leitet 15 min CO_2 durch und titriert wie bei Ascorbinsäure. — Weitere 10 ml des Extrakts werden zur Bestimmung des Blindwertes nach Zerstören der Dehydroascorbinsäure verwendet. Dazu taucht man einen Erlenmeyer-Kolben, der 2 ml einer Lösung von 6 g Borsäure und 100 g Natriumacetat in 200 ml Wasser enthält, in ein Wasserbad von 40° 5 min lang, pipettiert 10 ml Extrakt hinzu und leitet 1 Std CO_2 ein. Nach 15minütigem Durchleiten von H_2S fährt man wie oben beschrieben weiter. Die Differenz der Titrationswerte ergibt die Menge an Dehydroascorbinsäure.

[1] Vgl. diese Z. **128**, 313 (1948).

[2] Austral. J. Sci. Res. Ser. B **2**, 346, (1949).

Untersuchungen an verschiedenem Material zeigen, daß unreife Äpfel bemerkenswerte Mengen an Dehydroascorbinsäure enthalten. In frischen Säften finden sich ebenfalls nennenswerte Mengen infolge der bei ihrer Herstellung einsetzenden Oxydation der Ascorbinsäure. Besonders in Apfelsäften sind die Mengen hoch, während Orangensaft nur wenig Dehydroascorbinsäure enthält. In Konserven wurde wegen der Zerstörung der Dehydroascorbinsäure durch die Hitzeeinwirkung nur wenig davon angetroffen. L. Acker.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Bestimmung einzelner Elemente in biologischem Material. *Zur Kaliumbestimmung in Blutserum, Muskelgewebe* usw. benutzen N. I. Joukovsky und A. Lowenthal[1] die Fällung als Kaliumsilberkobaltnitrit, bestimmen daraus aber nicht Silber[2], sondern Kobalt colorimetrisch als blaues Rhodanid und rechnen auf Kalium um

Reagensansatz. 22,6 g Kobaltacetat werden mit 16,9 g Silbernitrat verrieben, mit 22 ml Eisessig + 8 ml Wasser gelöst und mit der Lösung von 44 g Natriumnitrit in 80 ml Wasser vermischt. Man läßt 16 Std stehen, filtriert, läßt 4 Std Luft durchströmen und kann im Eisschrank bis zu 2 Monaten aufheben. Vor Gebrauch ist zu filtrieren.

Zur Kaliumbestimmung versetzt man etwa 1 ml Serum oder dgl., entsprechend 100—400 μg Kalium, im Quarztiegel mit 4 Teilen konzentrierter Salpetersäure, dampft auf dem Wasserbade ein, erhitzt im Ofen langsam bis 350°, bedeckt nach einer halben Stunde und glüht, bis die Asche rein weiß ist. Der Rückstand wird mit 3 ml destilliertem Wasser aufgenommen. Davon gibt man 2 ml in ein auf 15 ml geeichtes Zentrifugiergläschen, vermischt mit 2 ml Reagens, gibt nach einer halben Stunde 4 ml 50%iges wäßriges Aceton zu und zentrifugiert 10 min lang bei 3000 Touren. Ohne den Niederschlag aufzuwühlen, gießt man die Flüssigkeit ab, versetzt nochmals mit 2 ml 50%igem Aceton und schleudert 5 min lang. Nach Abgießen der Flüssigkeit werden diesmal 2 ml reines Aceton unter Aufrühren des Niederschlags zugegeben und 5 min geschleudert. Den Rückstand trocknet man, löst im siedenden Wasserbad mit 1 ml 7%iger Salpetersäure auf und füllt mit 14 ml alkoholischer 2%iger Ammoniumrhodanidlösung zur Marke auf. Falls eine Trübung entsteht, schleudert man ab und mißt nach 10 min im Elektrophotometer mit Rotfilter für $\lambda = 650$ mμ und vergleicht gegen eine Standardkurve, die aus verschiedenen Verdünnungen von 50—500 μg Co in 1 ml 7%iger Salpetersäure + 14 ml 2%iger alkoholischer Ammoniumrhodanidlösung gewonnen ist unter Berücksichtigung eines kobaltfreien Blindmusters. Der Niederschlag besitzt in weiten Grenzen eine konstante Zusammensetzung, das Gewicht an Kalium beträgt 0,92 Teile des Kobaltgewichtes. H. Zellner.

N. Hallman und V. Leppänen[3] bestimmen *Kalium und Natrium in biologischen Flüssigkeiten* mit Hilfe des Flammenphotometers. Die zu analysierende Lösung, der ein bekannter Lithiumgehalt zugesetzt wird, wird zerstäubt einem Mekerbrenner zugeführt. Das Licht der Mekerflamme fällt auf 2 Photozellen, von denen die eine die Lithium-, die andere die Natrium- bzw. Kaliumstrahlung umwandelt. Der Strom der beiden Zellen wird durch ein Widerstandssystem kompensiert. — Die

[1] Bull. soc. Chim. biol. Paris **31**, 1190 (1949).

[2] vgl. Ismail A. M. und H. F. Harwood, Analyst **62**, 443 (1937); vgl. diese Z. **113**, 286 (1938); Cumings, J. N., Biochem. J. **33**, 642 (1939).

[3] Suomen Kemistilehti Ser.-B, **22**, 55 (1949).

beschriebene Apparatur unterscheidet sich von einer früher von Berry, Chappell und Barnes[1] angegebenen im wesentlichen nur durch den (zwangsbedingten) Gebrauch von Leuchtgas an Stelle von Propylen und durch Erhöhung des Flüssigkeitsniveaus der Analysenlösung, die von einem Trichter aus durch eine Capillare in den Zerstäuber eintropft. Die Fehlergrenzen betragen ± 2% für Natrium, ± 3% für Kalium. Bis zu 45 Analysen können in der Stunde gemacht werden.

Die Eichkurven werden mit Lösungen hergestellt, die 0,1—1,0 Milliäquivalente Natrium- bzw. Kaliumchlorid enthalten und denen 10 Vol% einer 1,5mol Lithiumsulfatlösung zugesetzt werden. Für Kalium bereitet man eine weitere Eichkurve mit Lösungen, die 0—0,2 Milliäquivalente Kaliumchlorid und nur 4 Vol% der Lithiumlösung enthalten. Diese Kurven sind zweckmäßig öfters zu kontrollieren. Nähere Einzelheiten für die Bestimmung verschiedener Materialien gehen aus der folgenden Tabelle hervor:

Material	Natrium Ausgangsmenge (ml)	Verdünnung (ml)	Kalium Ausgangsmenge (ml)	Verdünnung (ml)	Bemerkungen
Serum, Plasma	0,1	50	0,2	25	
Blutkörperchen	0,5—1,0		0,1		Eiweiß vorher entfernen
Urin	1,0—2,0	50	1,0—2,0	50	
Nahrungsmittel Faeces					Aschenanalyse oder Eiweiß vorher entfernen

H. Mesech.

Die Genauigkeit der flammenphotometrischen Bestimmung von Kalium und Natrium in biologischem Material konnten Ch. E. Bills, F. G. McDonald, W. Niedermeier und M. C. Schwartz[2] durch zwei Maßnahmen erhöhen. Gegenseitige Störungen der beiden Elemente wurden großenteils durch eine Verbesserung der Verstärkerstrom-Einrichtung behoben, und sowohl durch gegenseitige als auch durch Einwirkung fremder Ionen verursachte Fehlerquellen konnten durch Herabsetzung der bisher üblichen Konzentrationen vermindert werden. Nach Einführung dieser Verbesserungen ließen sich die meisten der untersuchten biologischen Materialien mit einer dem Apparatefehler entsprechenden Abweichung von etwa 2% untersuchen. Nur wenn das zu bestimmende Element in der Gesamtasche in sehr geringer Menge vorliegt, werden die Ergebnisse zweckmäßig an Hand einer empirisch aufgestellten Korrekturkurve berichtigt. Die Arbeiten wurden mit einem Perkin-Elmer-Flammenphotometer Modell 18 ausgeführt. A. Eichler.

J. H. P. Jonxis[3] verwendet *zur Bestimmung von Na und K in Blut und Urin* ein Flammenphotometer, das auch im Selbstbau hergestellt werden kann. Wichtig ist die Steuerung der Gaszufuhr durch einen Regler und die gleichmäßige Vernebelung der zu untersuchenden Flüssigkeit mit Hilfe von Stickstoff und einer Reguliervorrichtung, die die Zuflußgeschwindigkeit konstant hält. Die Intensität der charakteristischen Linien (Na 5890 Å, K 7665 Å) wird mit einer Photozelle nach Einschalten entsprechender Filter gemessen und an Hand einer mit Salzlösungen bekannten Gehaltes gewonnenen Eichkurve ausgewertet. Zu beachten ist die Tatsache, daß große Mengen Na die Bestimmung kleiner K-Mengen beeinflussen, was durch Zugabe von entsprechenden Na-Mengen bei der Aufstellung der Eichkurve für K berücksichtigt werden muß. Mit diesem Verfahren sind 20 Bestimmungen in einer Stunde möglich. L. Acker.

[1] Berry, I. W, und D. G. Chappell, und R. B. Barnes, Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **18**, 19 (1946).

[2] Analytic. Chemistry **21**, 1076 (1949).

[3] Nederl. Tijdschr. Geneesk. **93**, 919 (1949).

Zur Bestimmung von Calcium im Blutserum gibt M. F. Murnaghan[1] eine Mikrodiffusionsmethode an. Sie beruht auf der Fällung und Isolierung des Calciums als Oxalat, das in n Schwefelsäure gelöst und mit Cerisulfat oxydiert wird. Das dabei entstehende Kohlendioxyd läßt man in einer Diffusionsapparatur (Conway Nr. 2A)[2] in eine Vorlage von Bariumhydroxyd hineindiffundieren und titriert den Überschuß an Barium mit Salzsäure zurück.

Arbeitsvorschrift: In ein 3 ml-Zentrifugenglas mit 1 ml H_2O pipettiert man 0,5 ml — bei sehr niedrigem Ca-Gehalt 1,0 ml — Serum und gibt, ohne die Glaswand zu benetzen, 0,5 ml einer filtrierten, gesättigten Ammoniumoxalatlösung hinzu. Nach Vermischen der Lösungen mittels eines Glasstabs füllt man auf etwa 3 ml mit Wasser auf, läßt den Ansatz 90 min stehen und zentrifugiert. Die überstehende Flüssigkeit wird bis auf eine Schicht von 1—2 mm abgesaugt, und der Niederschlag noch zweimal mit verdünnter Ammoniaklösung (aus konzentrierter Lösung durch 50fache Verdünnung herstellen) mit gleicher Sorgfalt gewaschen, ohne den Niederschlag aufzuwirbeln. Nach Trocknen bei 105° löst man den Niederschlag in 0,5 ml n Schwefelsäure unter Erwärmen im Wasserbad. Von der so erhaltenen Lösung werden genau 0,4 ml in den äußeren Behälter und 0,2 ml 0,05 n $Ba(OH)_2$-Lösung (25 ml 0,2 n $Ba(OH)_2$-Lösung + 20 ml absol. Alkohol + 3 ml 1% ige alkoholische Phenolphthaleinlösung, mit Wasser auf 100 ml auffüllen) in den inneren Behälter des Diffusionsapparates pipettiert. Nach dem Einfüllen der Bariumlösung muß der Apparat sofort verschlossen werden. Durch einen besonderen Verschlußmechanismus gibt man jetzt 0,3 ml Cerreagens (gesättigte Lösung von $Ce(SO_4)_2$ in 1 n H_2SO_4, die etwas $MnSO_4$ enthält) in den äußeren Behälter. Nachdem man den Apparat sogleich wieder verschlossen und durch vorsichtiges Schwenken die Lösungen gut miteinander gemischt hat, läßt man den Ansatz 90 min bei Zimmertemperatur stehen und titriert dann aus einer Conway-Bürette mit 0,02 n Salzsäure das überschüssige $Ba(OH)_2$ zurück. Berechnung: Unter Berücksichtigung des Blindwertes ergibt 50 . (0,5 — verbrauchte ml HCl) den Gehalt des Serums an Calcium in mg% (bei Anwendung von 0,5 ml Serum zur Analyse).

Aus den veröffentlichten Diagrammen über den Verlauf der CO_2-Absorption ist ersichtlich, daß durch die Anwesenheit von Mangan-Ionen die CO_2-Entwicklung wesentlich beschleunigt werden kann, so daß bereits nach 90 min CO_2 aus einer vorgelegten Menge Bicarbonat oder Oxalat quantitativ absorbiert ist. Die Freisetzung bzw. Absorption des CO_2 verläuft gleichartig bei Verwendung von 0,2 und 1,0 n Schwefelsäure, mit 5 n Schwefelsäure ist sie wesentlich verzögert. Die besten Ergebnisse werden für Ansätze mit 40—80 μg Calcium bzw. mit 130—270 μg Oxalat erzielt. Die Fehlerbreite liegt bei solchen Bestimmungen an Standardlösungen wie auch an Sera unter 2%. K. Gaede.

Eine eingehende Beschreibung der *Bestimmungsmethoden von Calcium im Blutserum und Harn* wird von Heinz Schäfer[3] gegeben. An dem üblichen Verfahren, Ausfällung mit Oxalat und Titration mit Permanganat, wird nichts geändert, die einzelnen technischen Vorgänge werden sehr eingehend erörtert. Als Normalwerte werden für Serum 9—11 mg%, davon 45—55% dialysierbar, angegeben. Die Tagesausscheidung beträgt 0,25—0,4 g. In einem kurzen Abschnitt wird auf pathologische Werte hingewiesen. K. Hinsberg.

[1] Analyst (Lond.) **74**, 546 (1949).

[2] Conway, E. J.: Micro-Diffusion Analysis and Volumetric Error, 2. Aufl., 1947, London: Crosby & Lockwood.

[3] Fortschr. Diagn. u. Ther. **1**, H. 4, 6 Seiten (1949).

Zur colorimetrischen Bestimmung des Zinkgehaltes im Serum hat H. Wolff[1] eine Methode ausgearbeitet, die es gestattet, die Analyse an 1—2 ml Serum durchzuführen. Das Verfahren beruht auf der Bildung des rotgefärbten Komplexes mit Dithizon (Diphenylthiocarbazon). Nach Freisetzen des Zinks aus organischen Bindungen und Einstellen der Lösung auf p_H 7, um die Reaktion des Reagenses mit Ag, Cu, Fe und Mn zu unterbinden, wird das vorhandene Zink mit dithizonhaltigem Tetrachlorkohlenstoff ausgeschüttelt. Die noch störenden Dithizonate von Cd und Pb sowie überschüssiges Reagens werden durch Behandeln des Extraktes mit Natriumsulfidlösung beseitigt. Die noch in dem Ansatz verbliebenen Co- und Ni-Dithizonate verursachen einen Fehler, der vernachlässigt werden kann, weil der Co- und Ni-Gehalt des Serums 0,5—1% des Zinkgehaltes kaum überschreitet. Man photometriert die gefärbte Tetrachlorkohlenstofflösung mit Filter S 53 und ermittelt den Gehalt aus der Lichtdurchlässigkeit durch Multiplikation mit einem empirischen Faktor. Die Absorption des Farbkomplexes gehorcht streng dem Lambert-Beerschen Gesetz. K. Gaede.

Die Bestimmung von Gallium in biologischem Material nach H. C. Dudley[2] beruht auf der Messung der Fluorescenz von Galliumoxinat in Chloroform. Man verascht 5 g der zu untersuchenden Organprobe mit 25 ml konzentrierter Schwefelsäure und 0,2 g Selenkatalysator, verdünnt mit 25 ml Wasser und neutralisiert sorgfältig, zunächst mit festem Natriumhydroxyd, dann unter Benutzung von Neutralrot als Indikator mit Natronlauge, wobei noch etwas Natriumsulfat ungelöst bleiben soll. Sodann werden 3 Tropfen Neutralrot und 5 ml einer 5%igen wäßrigen Lösung von 8-Oxychinolin und solange Säure zugefügt, bis ein grünlich-grauer Niederschlag sich gebildet hat (p_H 6—8). Die Mischung wird nun zweimal mit je 50 ml frisch destilliertem Chloroform extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden mit 1 g Natriumbicarbonat versetzt, zur Trockne eingedampft und der Rückstand in einem Muffelofen 1 Std auf 650° C erhitzt. Nach dem Abkühlen gibt man etwas Wasser zu, säuert mit verdünnter Salzsäure sehr schwach an, fügt in einem 50 ml-Scheidetrichter zu 2 Tropfen Thymolblaulösung und 2 ml einer 20%igen Hydroxylaminhydrochloridlösung, läßt zur Reduktion des dreiwertigen Eisens 10 min stehen und stellt den p_H-Wert auf 2,5—2,8 ein; dann werden 2 ml einer 5%igen Lösung von 8-Oxychinolin zugefügt, die man ebenfalls auf $p_H = 2{,}5$ eingestellt hat. Die Lösung wird 3mal mit je 3 ml Chloroform extrahiert, die Gesamtmenge auf 10 ml gebracht. Man bedeckt die Chloroformschicht zur Vermeidung von Luft-Oxydation mit 0,5 ml der wäßrigen Phase und läßt bis zur Bestimmung 15 min stehen. Die photofluorometrische Messung erfolgt mit einem Filter mit der maximalen Lichtdurchlässigkeit bei 635 mμ. Ist die Fluorescenz zu stark, wird die Chloroformlösung verdünnt. Die Blindproben werden in gleicher Weise mit 5 μg des zu untersuchenden Organs bei Zugabe wechselnder Mengen Gallium vorgenommen.

E. Baertich.

Eine colorimetrische Mikromethode zur Bestimmung der Kieselsäure in Blut und Urin, die zum Studium der Physiologie und Pathologie des Kieselsäure-Stoffwechsels geeignet ist, beschreiben H. Gohr und O. Scholl[3]. Durch Kombination einer geeigneten Veraschungsmethode und einer quantitativen Abtrennung störender Ionen mit dem colorimetrischen Verfahren nach C. Urbach[4] ist die Methode weitgehend spezifisch und liefert exakte Werte.

---

[1] Klin. Wschr. **1949**, 348.
[2] J. of Pharmacol. **95**, 482 (1949).
[3] Beitr. Klin. TbK **102**, 29 (1949).
[4] Mikrochemie **14**, 189 (1933/34); vgl. diese Z. **99**, 455 (1934).

Bestimmung der Harnkieselsäure: Man fügt zu 1 ml Harn in einem Platintiegel eine Messerspitze K_2SO_4 und dampft bei aufgelegtem Deckel ein. Der Rückstand wird tropfenweise mit konzentrierter Salpetersäure versetzt bis zur vollständigen Veraschung der organischen Substanz. Darauf wird nochmals 1 ml Harn hinzugegeben und in gleicher Weise die Veraschung vorgenommen. Zum Schluß wird mit Salpetersäure abgeraucht. Zum Rückstand gibt man jetzt 0,5 ml konzentrierte Schwefelsäure, erwärmt bei aufgelegtem Deckel und raucht dann die Schwefelsäure ab. Die beim Erkalten erstarrende Schmelze versetzt man mit 1 ml konzentrierter Salzsäure, erwärmt kurz und gibt dann zur Lösung einige Milliliter Wasser hinzu. Der Rückstand geht beim Erwärmen bis auf die geringe Menge Kieselsäure in Lösung. Man gibt nun den Tiegelinhalt in ein Zentrifugenglas, wäscht mit verdünnter Salzsäure nach und zentrifugiert 5 min. Die überstehende Flüssigkeit wird abgesaugt, der Rückstand in gleicher Weise noch einmal mit verdünnter Salzsäure und dann mit Wasser behandelt. Nach diesem Vorgehen sind Phosphorsäure und Eisen, die die Bestimmung stören würden, quantitativ entfernt. Das Zentrifugat wird nach Zugabe von 10%iger Kaliumcarbonatlösung in den Platintiegel gegeben. Nach Eindampfen zur Trockne glüht man 5 min lang, löst die Schmelze in 5 ml Wasser, überführt den Tiegelinhalt in einen 20 ml-Meßzylinder und füllt bis auf 10 ml mit Wasser auf. Nachdem an einem aliquoten Teil dieser Lösung die zur Neutralisation gegen Methylorange benötigte Menge Salzsäure bestimmt wurde, wird mit der errechneten Menge Salzsäure die noch im Meßzylinder verbliebene Lösung neutralisiert. Nun versetzt man diese Lösung — sowie einen weiteren Ansatz mit entsprechenden Mengen an Kaliumcarbonatlösung und Salzsäure, der als Blindwert dient — mit 1 ml Molybdänlösung (s. unten), nach 3 min mit 1 ml Hydrochinonlösung (4 g Hydrochinon unter Zusatz von 0,2 ml konzentrierter Schwefelsäure in 200 ml Wasser gelöst), und nach weiteren 10 min mit 6 ml Carbonatsulfitgemisch (s. unten). Nach Mischen füllt man auf und photometriert im Stufenphotometer unter Verwendung von Filter S 61.

Bestimmung der Blutkieselsäure: In einem 50 ml-Kolben übergießt man 2 ml Oxalatblut mit 2 ml konzentrierter Salpetersäure und erwärmt vorsichtig bis zur Lösung. Dann überführt man 0,5 ml Blut-Salpetersäuregemisch in einen Platintiegel, versetzt mit einer Messerspitze K_2SO_4, dampft im Salzbad bis zur Trockene ein und verascht unter tropfenweiser Zugabe von konzentrierter Salpetersäure. Auf diese Weise wird die gesamte Blutmenge in 0,5 ml-Portionen verascht. Der Kolben wird mit wenig Salpetersäure nachgespült. Die weitere Behandlung erfolgt wie oben beschrieben.

Molybdänsäurelösung: 5 g Ammoniummolybdat werden in 100 ml phosphorsäurefreier n Schwefelsäure ohne Erwärmung gelöst. 5 ml dieser Lösung dürfen mit 5 ml Hydrochinonlösung und 25 ml Carbonat-Sulfitgemisch, 5 min später hinzugesetzt, keine Färbung ergeben.

Carbonat-Sulfitgemisch: 15 g Natriumsulfit, gelöst in 100 ml Wasser, werden mit 400 ml einer 20%igen Sodalösung versetzt. Diese Lösung wird filtriert. Die Lösung ist höchstens 2 Wochen haltbar. Werden Sulfit- und Carbonatlösung getrennt aufbewahrt, so ist die Haltbarkeit größer.

Die Empfindlichkeit der Methode beträgt etwa 5 μg bei einer Fehlerbreite von 3—5 %. Der Normalwert für Harn (Durchschnitt von 15 Bestimmungen) betrug 3,6 mg%, der für Blut (Durchschnitt von 12 Bestimmungen) 1,6 mg% SiO_2. K. Gaede.

B. Norberg[1] beschreibt eine einfache potentiometrische Methode zur *Mikrobestimmung von Chlor-Ion in biologischem Material*, wie Blut, Serum, Lymphe usw.

0,100 ml der zu untersuchenden Flüssigkeit werden in 4,9 ml Wasser gegeben, mit 2 ml 0,1 n Trichloressigsäure versetzt, gemischt und etwa 5 min zentrifugiert.

[1] Scand. J. Chim. a. Laborat. Invest. **1**, 19 (1949).

5 ml der überstehenden klaren Flüssigkeit gibt man in ein kleines Becherglas von 3 × 4,5 cm und verbindet mit der Meßapparatur. Die Silberelektrode besteht aus 2 mm dickem Draht, der Stromschlüssel enthält 1 n Kaliumsulfatlösung, die Bezugselektrode wird aus Quecksilber, Quecksilbersulfat in 1 n Kaliumsulfatlösung gebildet.

Titriert wird mit 0,005 n Silbernitratlösung. Da Trichloressigsäure gewöhnlich etwas Chlor-Ion enthält, muß ein Blindversuch ausgeführt und der dabei erhaltene Wert bei der Berechnung berücksichtigt werden.

Proteinfreie Flüssigkeiten titriert der Verfasser nach Verdünnen mit Wasser unmittelbar, doch muß auch hier ein blinder Versuch ausgeführt werden.

Zur spektrophotometrischen Bestimmung von Mikromengen an Jod in physiologischem Material empfehlen J. J. Custer und S. Natelson[1] folgendes Vorgehen: Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung zu Jodat, Einwirkung des Jodat-Ions auf Jodid in saurer Lösung — hierdurch wird die zu messende Jodmenge versechsfacht — Extraktion des Jods mit Toluol oder Chloroform und Messung der Extinktion der Toluol-Lösung bei 311 mμ im Ultraviolett oder Überführen des Jods aus der Chloroformschicht in Jodkaliumlösung und Messung bei 352 mμ. Unter diesen Bedingungen erhält man höhere Extinktionskoeffizienten als mit Wellenlängen des sichtbaren Bereiches oder in organischen Lösungsmitteln.

Arbeitsvorschrift: 0,2 ml der zu untersuchenden Lösung werden in einer Zentrifugierröhre mit 0,1 ml 1% iger Natronlauge und dann mit 0,1 ml 1% iger $KMnO_4$-Lösung versetzt. Eiweißhaltige Substanzen löst man in 1% iger Natronlauge, verdampft zur Trockne, verascht bei 450—475°, löst den Rückstand in Wasser und nimmt 0,2 ml dieser Lösung.

Der Inhalt der Röhren wird 30 min im Wasserbad erhitzt, dann kühlt man im Kühlschrank, fügt 6% iges Wasserstoffperoxyd zu und läßt in Eis-Kochsalzmischung bis zum Verschwinden der Permanganatfarbe stehen. Dann beläßt man die Röhren 1 Std lang bei 37°, um den H_2O_2-Überschuß zu zersetzen, verdünnt auf 2 ml, schüttelt durch und zentrifugiert.

1,5 ml der klaren, eventuell filtrierten Lösung werden mit 0,1 ml 1% iger Kaliumjodidlösung, 0,2 ml 5% iger Schwefelsäure und hierauf mit 1,8 ml Toluol versetzt. Man schüttelt 10 min lang auf einer Schüttelmaschine kräftig durch, zentrifugiert und photometriert in einer 1 m-Quarzküvette bei 311 mμ.

Bei der zweiten Arbeitsweise wird mit 1,8 ml Chloroform ausgeschüttelt. 1,5 ml der Chloroformschicht werden hierauf mit 1,5 ml 5%iger Kaliumjodidlösung ausgeschüttelt. Die photometrische Ablesung erfolgt in der wäßrigen Schicht bei 352 mμ.

Nach diesen Verfahren können noch 0,2 μg J quantitativ bestimmt werden.

A. Eichler.

Die Mikrobestimmung des Blutjods ist von F. Lachiver und J. Leloup[2] erneut untersucht worden.

Die Veraschung wird in einem Spezialapparat durchgeführt, in welchem die Veraschung und das Auffangen des Destillates ohne Zwischenleitungen durchgeführt werden können (Abb. im Original). Das Prinzip ist folgendes. Zur Bestimmung des Gesamtjods wird Serum mit Chromsäure verascht, bis die Temperatur im Kolben auf 190—200° gestiegen ist. Die gebildete Jodsäure wird dann unter Zusatz von phosphoriger Säure zu Jod reduziert, das man abdestilliert und in der Vorlage auffängt. Das an Eiweiß gebundene Jod wird aus dem Serum durch Zusatz von

[1] Analytic. Chemistry **21**, 1005 (1949).

[2] Bull. Soc. Chim. biol. Paris **31**, 1128 (1949).

Zinksulfat und Natronlauge ausgefällt, der Niederschlag abzentrifugiert, mit dem 10fachen Volumen bidestillierten Wassers gewaschen, dann in 5 ml 20 n Schwefelsäure gelöst und wie oben beschrieben mit Chromsäure verascht. Um das Thyroxinjod gesondert zu bestimmen, wird das Serum mit Butanol extrahiert, wobei alles organische Jod in Lösung geht. Der Butanolextrakt wird mit 4 n Natronlauge geschüttelt, wobei Dijodthyrosin entfernt wird. Der zurückbleibende Butanolextrakt wird vollkommen verdampft, der Rückstand verascht und das Jod bestimmt. Die Bestimmung des Jods beruht auf der katalytischen Wirkung der Jod-Ionen auf die Reaktion zwischen arseniger Säure und Cer(IV)-Ionen. Als Maß für den Reaktionsfortschritt dient die Messung der durch die Cer(IV)-Ionen verursachten Extinktion. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional der Konzentration der Jod-Ionen. Da die Chlor-Ionen die Reaktionsgeschwindigkeit ebenfalls beeinflussen, müssen entsprechende Korrekturen angebracht werden. Wie bei allen kinetischen Messungen ist auf Konstanthaltung der Temperatur zu achten. Die kleinste meßbare Jodmenge beträgt 0,025 μg. Bei Zusatzversuchen wurden 94 bis 100% wiedergefunden. K. Hinsberg.

Das Verhalten von Tryptophan in freier und Peptidbindungsform ist für die chemische Bestimmung in Eiweißen von grundlegender Bedeutung und wurde von J. R. Spies und Doris C. Chambers[1] in Fortsetzung früherer Arbeiten[2] untersucht. Es wird eine Methode zur alkalischen Hydrolyse beschrieben, bei welcher Tryptophan selbst bei Temperaturen bis zu 185° nicht zerstört wird, ohne daß Antioxydantia zugesetzt werden. Die Wirkung von Zeit und Temperatur auf die Racemisierung von Tryptophan in 5 n Natronlauge und die Wirkung auf freies und gebundenes Tryptophan wird untersucht.

Die Hydrolyse findet in 5 n Natronlauge in einer Mikrospezialbombe aus Nickel von etwa 15 mm Durchmesser statt, in welche 20—50 mg Eiweiß, welches in kleine Pastillen von 3—7 mg gepreßt ist, eingewogen wird. Die Bombe kann durch mehrfaches Evakuieren mit Wasserstoff gefüllt werden. Das Eiweiß wird durch einen Goldspatel unter Rühren verteilt, so daß möglichst alle Luftblasen entweichen. Nach dem Erhitzen wird längere oder kürzere Zeit auf 5° abgekühlt, der Inhalt der Bombe ausgespült und auf 10 ml aufgefüllt. Von dieser Lösung nimmt man 1 ml und bringt ihn mit 30 mg p-Dimethylaminobenzaldehyd und 9 ml 21,4 n Schwefelsäure bei 25° im Dunkeln 1 Std zur Reaktion. Aus der in dieser Zeit gebildeten Leukoverbindung entsteht nach Zusatz von 0,1 ml 0,04—0,07%iger Natriumnitrit-Lösung ein Farbstoff, der nach 30 min colorimetriert werden kann. Die optimale Menge des Natriumnitrits muß ausprobiert werden. Ein Leerwert wird ohne Zusatz von Dimethylaminobenzaldehyd angesetzt. Die Farbentwicklung ist abhängig von der Zeit, während welcher das Hydrolysat bei 5° gestanden hat und charakteristisch für jedes Protein. Auch die Hydrolysenzeit ist ausschlaggebend. Sie beträgt im allgemeinen 18 Std bei 100 oder 151°. Bei dem mikrobiologischen Test werden 3 ml des Hydrolysates, nachdem sie neutralisiert sind, 3 Tage bei 30° mit den Mikroorganismen bebrütet. Reines Tryptophan ist in 5 n NaOH-Lösung bis 18 Std bei 185° beständig. Die Hydrolysenzeit für die Eiweiße ist für jede Art verschieden. Die Mindestzeiten betragen z. B. für Casein 1 Std bei 151°, 8 Std bei 100°, 42 Std bei 75° und 12 Tage bei 50°. Für das β-Lactoglobulin, Ovalbumin und Conalbumin muß zur vollständigen Hydrolyse mindestens 42 Std auf 100° erhitzt werden. Für Edestin und Arachin genügen 18 Std bei 100°, während Ochsenmuskel 18 Std bei 151° benötigt. l-Tryptophan wird bei 100° in 18 Std zu 11,4%, in 68 Std zu 41,6% racemisiert. Bei 124° sind nach 18 Std 54,8%, bei

[1] Analytic Chemistry **21**, 1249 (1949).

[2] Spies, J. R., u. Dorris C. Chambers: Analytic. Chemistry **20**, 30 (1948); vgl. diese Z. **130**, 104 (1949).

151° in 8 Std oder bei 185° in 2 Std 100% racemisiert. Die Derivate des Tryptophans werden im allgemeinen schneller racemisiert. Bei der Hydrolyse haben Lanthionin, Serin, Threonin und Cystin zerstörende Wirkungen auf das Tryptophan. Statt 99% werden nur 76% wiedergefunden. Dies gilt nur für freies reines Tryptophan, während im Autolysat und im Caseinverband keine Zerstörung eintritt, weil die anderen Aminosäuren schützen. Am wenigsten schützen Prolin und Tyrosin, am stärksten Oxyprolin und Histidin, diese zu 100%. Die erhöhte Stabilität des Tryptophans in alkalischer Lösung rührt nach DAKIN von einer Enolisierung her. Die Absorptionskurven des Farbstoffes von reinem Tryptophan und Caseinhydrolysat decken sich weitgehend, während in Gegenwart von Casein sehr starke Absorption, sowohl im Ultravioletten wie im Ultraroten, stattfindet.

Die Reaktion kann in zwei Teile aufgeteilt werden: 1. in die Reaktion von Tryptophan mit Dimethylaminobenzaldehyd und 2. in Farbentwicklung durch Oxydation mit Nitrit. Die Reaktion 1 in 19 n Schwefelsäure bleibt über Tage konstant, braucht aber mindestens 180—360 min, um vollständig zu sein. Die Reaktion 2 erreicht ein Maximum nach 7—60 min in Abhängigkeit von der Nitritmenge. Es werden 2 Absorptionsbanden bei 425 und 590 mμ gemessen, wobei eine Menge von 20—30 mg Dimethylaminobenzaldehyd optimal wirkt. Die Bestimmung von Tryptophan gelingt auch ohne alkalische Hydrolyse, wenn das Eiweiß direkt in 19 n Schwefelsäure gelöst wird und der Nitritzusatz nach verschiedenen Zeiten erfolgt. Mitunter ist es ratsam, das Protein erst in Schwefelsäure zu lösen und dann erst das Aldehydreagens zuzusetzen, weil sich einige Eiweißarten so besser lösen. Da ein kleiner Teil des Tryptophans, der mit der Eiweißart wechselt, immer verlorengeht, muß für den wirklichen Tr.-Wert ein Korrekturfaktor von 0—5% eingeführt werden. Vergleicht man die Tr.-Werte, die durch Hydrolyse im unveränderten Eiweiß gefunden werden, so ergibt sich, daß mit letzterer Methode immer höhere Werte, und zwar 13—32%, gefunden werden. Reines Tryptophan ist in Wasser stabil, in verdünnter Lauge findet eine geringe Zersetzung statt, in Casein ist der Verlust größer. Glucose stört die Bestimmung nicht, aber in Gegenwart von Fructose werden nur 85% wiedergefunden. Es wurde weiter gefunden, daß Blei eine schützende Wirkung gegen die zerstörende Wirkung von Cystein bei alkalischer Reaktion ausübt. Beträgt der Tr.-Verlust bei 100, 150 bzw. 185° in Gegenwart von Cystin ohne Blei 6,1, 23,4 bzw. 38,9%, so beträgt er in Gegenwart von Blei nur 9,2, 6,2 und 8,3%. Bei der Hydrolyse von Casein ist ein Bleizusatz unnötig, da der Cysteingehalt zu gering ist. Bei den anderen Eiweißarten richtet er sich nach dem Cysteingehalt. Eine allgemein gültige Vorschrift für alle Eiweißarten konnte nicht gefunden werden. Die Verfasser unterscheiden 7 Verfahren, die sich durch Variation der Versuchsbedingungen unterscheiden. Wird auf die alkalische Hydrolyse verzichtet, so findet keine Zerstörung von Tr. statt.

Es wird folgender Gehalt an Tr. gefunden: In krystallisiertem β-Lactoglobulin 2,57%; hitzedenaturiertes Ovalbumin 1,44 in nativem Ovalbumin 1,45%. Casein 1,68% hitzedenaturiert. Conalbumin 3,02%, in naturiertem Conalbumin 3,10%, in Edestin 1,60% Aracin 1,11% Rindermuskel 1,54% Zein 0,072% Gelatine 0,013%. In 2 Antigenen CS-54R 0,99 und CS-56R 0,56%. Die Genauigkeit der Methode ist $\pm$ 0,88%, die Übereinstimmung $\pm$ 1—3%. K. HINSBERG.